

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio por espectroscopía Mössbauer de la influencia de  
dióxido de azufre en la corrosión atmosférica del hierro**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María Luz Martínez Pueyo**

**Madrid, 2015**

María Luz Martínez Pueyo

TP  
1980  
1.17



\* 5 3 0 9 8 5 3 9 3 9 \*  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-53-044049-X

ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER DE LA INFLUENCIA  
DEL DIOXIDO DE AZUFRE EN LA CORROSION ATMOSFERICA DEL HIERRO

Departamento de Química Física  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid

1980



BIBLIOTECA

© M<sup>a</sup> Luz Martínez Pueyo  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1980  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-26908-1980

**Autor: MARIA LUZ MARTINEZ PUEYO**

**ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER  
DE LA INFLUENCIA DEL DIOXIDO DE AZUFRE  
EN LA CORROSION ATMOSFERICA DEL HIERRO**

**Memoria para aspirar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

**Director:**  
**José Ramón Gancedo Ruiz**  
Colaborador Científico del C. S. I. C.

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Departamento de Química-Física**  
**Año 1980**

A mis padres

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Radisótopos del Instituto de Física Química "Rocasolano", bajo la dirección del Dr. D. José Ramón Gancedo Ruiz, a quien expreso muy especialmente mi agradecimiento.

Agradezco también al Prof. Dr. D. J.M. Gamboa Jefe del Departamento de Radisótopos las facilidades que me ha proporcionado para la realización de este trabajo.

Quiero expresar asimismo mi agradecimiento a Dña. Isabel Fonseca por su ayuda en el análisis por difracción de rayos X, y al Dr. D. José Manuel Otón por sus aportaciones a los programas de cálculo utilizados.

De igual modo quiero mostrar mi gratitud a toda la Sección de Radioquímica por su constante estímulo y ayuda, y al personal de Talleres por la colaboración prestada.

- I N D I C E -

Pag.

I. <u>INTRODUCCION</u> .....	1
1.1. CORROSION ATMOSFERICA DEL HIERRO. IMPORTANCIA DEL PROBLEMA.....	2
1.2. ESTADO ACTUAL DE LAS INVESTIGACIONES.....	5
1.3. APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER A LOS ESTUDIOS DE CORROSION DEL HIERRO.....	9
1.4. RESUMEN DEL TRABAJO REALIZADO.....	10
II. <u>ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER</u> .....	12
2.1. ASPECTOS TEORICOS.....	12
2.1.1. <u>Efecto Mössbauer</u> .....	12
2.1.2. <u>Interacciones eléctricas y magnéticas..</u>	16
2.1.2.1. <u>Interacciones eléctricas.....</u>	17
2.1.2.2. <u>Desplazamiento isomérico.....</u>	19
2.1.2.3. <u>Desdoblamiento cuadrupolar....</u>	22
2.1.2.4. <u>Interacciones magnéticas. Des-</u> <u>doblamiento magnético.....</u>	24
2.1.2.5. <u>Superparamagnetismo.....</u>	27
2.2. TECNICAS EXPERIMENTALES.....	28
2.2.1. <u>Modalidad de transmisión.....</u>	31
2.2.2. <u>Modalidad de reflexión.....</u>	31
2.2.3. <u>Efecto de la temperatura.....</u>	33
2.2.4. <u>Análisis de los productos de corrosión</u> <u>del hierro.....</u>	34
2.3. DESCRIPCION DEL ESPECTROGRAFO UTILIZADO.....	35
2.3.1. <u>Contador de electrones de conversión...</u>	38

	<u>Pag.</u>
2.3.2. <u>Contador de rayos X</u> .....	42
2.3.3. <u>Criostato</u> .....	45
2.4. PUESTA A PUNTO DEL ESPECTROGRAFO.....	47
2.5 TRATAMIENTO DE DATOS.....	48
III. <u>MATERIALES Y METODOS</u> .....	52
3.1. MUESTRAS DE HIERRO.....	52
3.2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.....	52
3.3. PREPARACION DE LA ATMOSFERA CORROSIVA.....	52
3.4. REACTORES.....	54
3.5. DETERMINACION DEL CONTENIDO DE SO <sub>2</sub> .....	55
3.6. SINTESIS DE POSIBLES PRODUCTOS DE CORROSION...	57
3.6.1. <u>Sulfatos ácidos de Fe(II)</u> .....	58
3.6.1.1. Determinación de sulfatos.....	59
3.6.1.2. Determinación de hierro.....	60
3.6.1.3. Espectros Mössbauer de los sul	
fatos ácidos.....	61
3.6.2. <u>Sulfatos básicos de Fe(III)</u> .....	69
3.6.2.1. Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> ·2H <sub>2</sub> O.....	69
3.6.2.2. 6Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O.....	72
3.6.2.3. Fe <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> .....	74
3.6.3. <u>Herrumbres verdes</u> .....	79
3.6.3.1. Preparación.....	80
3.6.3.2. Identificación.....	81
3.6.3.3. Espectros Mössbauer.....	81
3.6.3.4. Determinación de la relación	
Fe(II)/Fe(III).....	83



	<u>Pág.</u>
3.6.4. Oxidos e hidróxidos de hierro .....	88
IV. <u>RESULTADOS Y DISCUSION</u> .....	90
4.1. EVOLUCION DEL ASPECTO DE LAS MUESTRAS .....	90
4.2. ANALISIS MOSSBAUER DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION .....	90
4.3. PRODUCTOS FORMADOS EN ATMOSFERAS CON EL 80% DE HUMEDAD RELATIVA .....	94
4.4. PRODUCTOS DE CORROSION EN ATMOSFERAS CON UNA HUMEDAD RELATIVA DEL 91% .....	101
4.5. PRODUCTOS FORMADOS EN ATMOSFERAS CON EL 98% DE HUMEDAD .....	104
4.6. INFLUENCIA DE LA HUMEDAD RELATIVA .....	106
4.7. DISCUSION DE RESULTADOS .....	108
V. <u>CONCLUSIONES</u> .....	112
VI. <u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	114

## I. INTRODUCCION



## I. INTRODUCCION

La corrosión la podemos definir como el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su entorno.

Este proceso tiene una gran importancia tanto desde el punto de vista económico, como de seguridad y de agotamiento de reserva de materiales, y es sobre todo el factor económico el que más ha impulsado los estudios de corrosión, ya que las pérdidas ocasionadas por ello, se estima que superan en el mundo los 20.000 millones de dólares anuales (20). Estas pérdidas incluyen las directas, como es la sustitución de piezas o maquinaria corroídas, y las indirectas como pérdida de eficiencia, pérdidas o contaminación de productos, etc..

Gran parte de estas pérdidas se podrían reducir controlando las condiciones ambientales o seleccionando cuidadosamente los materiales que se utilizan; e incluso se podría detener el proceso corrosivo en alguna de sus etapas si se conociera de forma precisa su mecanismo. Todo esto hace que exista un gran número de personas que desde diferentes campos están interesadas en los problemas de corrosión. Así el científico puro pretenderá llegar a conocer el mecanismo del proceso para poder predecir sus efectos en diferentes casos, mientras que el ingeniero o el arquitecto deberán conocer la resistencia a la corrosión que ofrecen los distintos materiales; para elegir el más adecuado en cada caso, y el economista hará un estudio considerando los costes de los materiales y las pérdidas que se sufrirán por corrosión de los mismos.

Los primeros estudios que se realizaron para intentar explicar los fenómenos de corrosión datan del siglo pasado, y se vieron muy favorecidos por el gran impulso sufrido por la electroquímica a finales de dicho siglo. La primera teoría que surgió fue la de corrosión por

elementos locales, que supone la existencia, en la superficie metálica, de áreas anódicas y catódicas en las cuales se producen fenómenos de oxidación y reducción que llevan a la aparición de los diferentes productos de corrosión. Esta teoría, puramente electroquímica, es capaz de explicar los fenómenos de corrosión en medio acuoso; y gracias a los numerosos trabajos realizados en este medio se han conseguido resultados importantes como por ejemplo la protección catódica.

Posteriormente, con el desarrollo de la teoría del estado sólido y de semiconductores se realizaron nuevos experimentos que llevaron a la explicación teórica de la ley parabólica de crecimiento de películas de corrosión, y se sentaron las bases para el estudio de la corrosión en fase gaseosa.

Más recientemente, la posibilidad de utilización de isótopos radiactivos en estudios de corrosión, y las nuevas técnicas instrumentales, como microscopía electrónica, difracción de rayos X y de electrones y espectroscopía Mössbauer, han permitido multiplicar las posibilidades de experimentación logrando, en muchos casos, una mayor sensibilidad en las medidas.

Pero a pesar de todos los avances, y debido a la gran diversidad de factores que afectan a la corrosión, no se ha conseguido establecer el mecanismo, ni tan siquiera se han llegado a conocer todos los productos que se forman en un gran número de procesos corrosivos.

#### 1.1. CORROSION ATMOSFERICA DEL HIERRO. IMPORTANCIA DEL PROBLEMA

El hierro debido a su gran importancia tecnológica y a su poca resistencia frente a los agresivos a que se halla sometido ha sido, y es un material preferente en los estudios de corrosión, y considerando

los diferentes medios a que está sometido destaca en interés la corrosión atmosférica como lo demuestra la existencia de gran cantidad de trabajos sobre el tema (1-28).

El primer hecho que se observó fue el diferente grado de ataque que sufría el hierro al encontrarse sometido a diferentes climas, comprobándose que en aquellos lugares donde la humedad relativa de la atmósfera era alta la corrosión era más importante. Pero, la humedad no era el único factor que afectaba a la corrosión puesto que en atmósferas muy húmedas pero puras, es decir que no tenían gases o partículas en suspensión, la corrosión del hierro era muy pequeña. Por tanto deberían ser estos contaminantes los que, en acción conjunta con el agua, daban lugar a la corrosión. Estos agentes contaminantes son fundamentalmente:  $\text{SO}_2$ , óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, óxidos de carbono y partículas sólidas en suspensión.

La importancia de estos contaminantes la puso de manifiesto Vernon (3), quien además comprobó que no todos influían del mismo modo en la velocidad de corrosión. De entre los contaminantes estudiados por Vernon unos, como el  $\text{SO}_2$  y partículas de  $\text{NaCl}$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , aceleran la corrosión, mientras que otros, como partículas de silicio que son inactivas e incapaces de adsorber gases en su superficie no afectan, e incluso hay otros como el  $\text{CO}_2$  que la disminuyen. Pero aun en el caso de los contaminantes más activos, como puede ser el  $\text{SO}_2$ , para que su efecto sea importante es preciso que la humedad de la atmósfera supere un cierto valor conocido como humedad crítica, que es la mínima necesaria para permitir que se forme en la superficie del metal una capa de agua en la que se disuelvan los contaminantes. Lógicamente, cada contaminante tendrá una humedad crítica diferente.

De todos los contaminantes citados hasta el momento destaca el  $\text{SO}_2$  tanto por su efecto acelerador de la corrosión, como por el hecho de encontrarse en la atmósfera en cantidades importantes. Este  $\text{SO}_2$  procede fundamentalmente de la combustión de los fuel utilizados para los diferentes usos industriales, comerciales o domésticos, y se puede suponer que procede.

- el 46% de centrales eléctricas
- el 32% de usos industriales y comerciales
- el 12% de procesos de fusión de minerales
- el 5% de plantas de refino de aceites

Por tanto, la cantidad de  $\text{SO}_2$  de la atmósfera variará de unas zonas a otras, de modo que será mínima en zonas rurales y poco industrializadas, y aumentará mucho en las grandes ciudades y zonas industriales. En la tabla I se han resumido los valores típicos de concentraciones de  $\text{SO}_2$  en diferentes tipos de atmósferas (11).

TABLA I  
Concentraciones de  $\text{SO}_2$  de diferentes atmósferas

<u>Tipo de atmósfera</u>	<u>p.p.m de <math>\text{SO}_2</math></u>
Rural	0 - 0.02
Residencial	0 - 0.10
Comercial	0 - 0.25
Ciudad media	0 - 0.30
Industrial	0.1- 0.50

Por otra parte, la cantidad de  $\text{SO}_2$  emitida en los diferentes procesos de combustión dependerá del contenido de azufre de los combustibles.

tibles. Como se ve en la tabla II el porcentaje de azufre varía mucho de unos combustibles a otros (11), y por tanto para disminuir la contaminación de la atmósfera convendrá utilizar combustibles con bajo contenido de azufre.

TABLA II

Porcentaje en peso de azufre de diferentes combustibles

<u>Combustible</u>	<u>% de S</u>
Antracita	0.7
Carbones bituminosos	0.6-4.5
Coke	1
Fuel-oil	1.5-3
Queroseno	0.1
Petróleo	0.01-0.4
Gas natural	0-0.2 gr/ m <sup>3</sup>

El  $\text{SO}_2$  se elimina de la atmósfera adsorbiéndose en materiales sólidos, transformándose en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que con la humedad de la atmósfera forma aerosoles, o en un proceso de precipitación atmosférica, y es este  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la causa real de la corrosión, ya que es quien realmente ataca al metal. El paso de  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  parece constar de una oxidación del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  y posterior disolución de éste en agua dando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en un proceso catalizado por óxidos férricos y óxidos de nitrógeno entre otros.

#### 1.2. ESTADO ACTUAL DE LAS INVESTIGACIONES

Una vez puesto de manifiesto el importante efecto acelerador de la corrosión del  $\text{SO}_2$ , Schikorr (6) realizó una serie de experimentos que demostraron que la corrosión era mayor en la época del año en que el contenido de  $\text{SO}_2$  de la atmósfera era mayor. Así mismo comprobó que



pequeñas cantidades de  $\text{SO}_2$  eran capaces de producir cantidades relativamente altas de herrumbre.

Para intentar explicar este efecto del  $\text{SO}_2$  se realizaron una serie de estudios en los que se sometían muestras de hierro a atmósferas con altas concentraciones de  $\text{SO}_2$  y de estos estudios se sacaron importantes conclusiones:

- El  $\text{SO}_2$  se debe adsorber sobre el metal, y por acción del oxígeno del aire y del agua se transforma en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que ataca al metal formando un sulfato ferroso.

- La presencia de  $\text{SO}_2$  sólo es necesaria como fuente de sulfato ferroso, y una vez formado éste la corrosión continúa aunque la atmósfera no contenga  $\text{SO}_2$ , como puso de manifiesto Evans (13) en una serie de experimentos en que sometía muestras de hierro durante un corto periodo de tiempo, a una atmósfera que contenía  $\text{SO}_2$  y a continuación se traspasaban a otra atmósfera sin  $\text{SO}_2$ . Al estudiar la variación de peso de la muestra, Evans observó que ésta era igual cuando se había estado todo el tiempo en atmósfera con  $\text{SO}_2$ , que cuando solamente había permanecido en dicha atmósfera las primeras horas. Sin embargo, si al sacar la muestra de la atmósfera con  $\text{SO}_2$  y antes de introducirla en la que no contenía  $\text{SO}_2$ , se sumergía en agua destilada la variación de peso era muy pequeña debido probablemente a que durante la inmersión se había eliminado el sulfato de la superficie del metal.

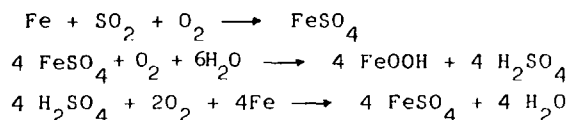
- El sulfato ferroso que aparece en los primeros momentos de la corrosión tiene un número de hidratación de 4, como comprobó Tanner (7) al analizar por difracción de rayos X los compuestos formados al someter muestras de hierro a la acción de la atmósfera. La presencia de

$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente resulta extraña ya que el sulfato ferroso no cristaliza con 4 moléculas de agua sino con 7 por debajo de  $56^\circ\text{C}$ ; pero se puede explicar como debida a la presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante la cristalización.

- Los restantes productos de corrosión, además del  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , serían  $\alpha\text{-FeOOH}$  (7),  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y según sugiere Evans (13) algún sulfato básico de hierro.

Con estos datos se propusieron dos mecanismos, que debido al hecho de que pequeñas cantidades de  $\text{SO}_2$  eran capaces de formar cantidades de herrumbre relativamente altas, deberían consistir en un proceso cíclico en el cual un compuesto de azufre, el sulfato ferroso, produciría herrumbre y al mismo tiempo se regeneraría en el proceso, para continuar la corrosión. Estos mecanismos se conocen como "Ciclo de Regeneración de Acido" y "Ciclo Electroquímico".

El ciclo de regeneración de ácido, propuesto por Schikorr (6), supone que el sulfato ferroso que se forma por ataque del  $\text{SO}_2$  al metal, se oxida a sulfato férrico el cual se hidroliza dando  $\text{FeOOH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El ácido liberado en este proceso ataca de nuevo al hierro formando más sulfato ferroso que inicia otra vez el ciclo. Las reacciones que tienen lugar son:

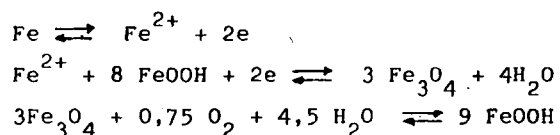


Pero en este proceso no se debe liberar todo el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ya que si fuera así, una cantidad finita de  $\text{SO}_2$  daría lugar a la aparición de cantidades infinitas de óxidos, lo cual no sucede en realidad como de-

mostró Schikorr. Para explicar esto hay que suponer que en la hidrólisis no se libera todo el ácido sino que parte queda en forma de sulfato básico de Fe (III), como sugiere Evans (13).

El ciclo electroquímico fue sugerido por Evans, y supone que una vez formadas las primeras cantidades de FeOOH y FeSO<sub>4</sub>, se tienen unas condiciones muy favorables para que se den una serie de reacciones electroquímicas relacionadas con la célula Fe / FeSO<sub>4</sub> / FeOOH.

Estas reacciones serían:



Este mecanismo resultaba difícil de aceptar puesto que siempre se había considerado que la magnetita era un compuesto muy estable. Pero esta afirmación, que es válida para un cristal de magnetita perfecto, no lo es para la formada en el proceso de corrosión como se demostró experimentalmente al someter una muestra de corrosión, que contenía magnetita, a aire húmedo y comprobar que se transformaba en un compuesto marrón, no magnético, el FeOOH.

Una vez establecidos los dos posibles mecanismos se planteaba el dilucidar cual de ellos sería el más adecuado para explicar los fenómenos observados. Para ello Evans (13) llevó a cabo un importante trabajo en el que estableció que el ciclo de regeneración de ácido era mucho más lento que el Electroquímico ya que si bien el primero necesita unos días para completarlo el otro se puede repetir varias veces en una hora. Por lo tanto el ciclo de regeneración de ácido contribuirá a la formación de productos de corrosión mucho menos que el Electroquí-

co; sin embargo será decisivo para limitar el proceso mediante la formación de un sulfato básico.

Ante esta situación en la que no se conocen de forma precisa los productos intermedios de corrosión, y con ánimo de confirmar las hipótesis de Evans, se ha intentado el estudio de los productos de corrosión del hierro en atmósferas con elevadas concentraciones de  $\text{SO}_2$ . Como método de análisis de dichos productos se utilizó la espectroscopía Mössbauer aprovechando las ventajas que ofrece esta técnica en análisis de compuestos de hierro.

### 1.3. APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER A LOS ESTUDIOS DE CORROSION DEL HIERRO

Para poder establecer el mecanismo de corrosión de un metal en un determinado medio, es preciso conocer la composición y estructura de los diferentes productos que se forman durante todo el proceso. En el caso del hierro, hay una gran variedad de productos, lo que hace difícil la identificación y evaluación de los mismos por métodos convencionales.

Con la reciente aparición de la Espectroscopía Mössbauer y su posibilidad de aplicarla al hierro, se ha conseguido un importante método de estudio de compuestos de este metal. Esta técnica permite obtener con unas dificultades experimentales mínimas, información tanto cualitativa como cuantitativa sobre propiedades físicas y químicas de compuestos de hierro. Además se trata de una técnica no destructiva que permite el análisis de superficies, si se utiliza la modalidad de reflexión, diferenciando los productos existentes a diferentes espesores de muestra

Todo esto, unido a la considerable información que existe en

la bibliografía sobre la caracterización de compuestos de hierro por espectroscopía Mössbauer, hace que esta técnica tenga gran aplicación en los estudios de corrosión de hierro y acero, como lo demuestra el creciente número de trabajos aparecidos en la bibliografía (29-41). Concretamente los óxidos e hidróxidos de hierro han sido ampliamente estudiados y se han determinado muchas de sus propiedades físicas y químicas que son importantes en los fenómenos de corrosión, como por ejemplo la estequiometría en el caso de la magnetita.

Otra ventaja importante de la espectroscopía Mössbauer es la posibilidad de estudiar tanto productos de corrosión amorfos como cristalinicos, lo cual no sucede con otras técnicas como es la difracción de rayos X. También en caso de materiales magnéticos, se puede en cierta medida estimar el tamaño de partícula ya que al disminuir el tamaño, la interacción magnética hiperfina tiende a colapsar lo que se traduce en una transformación del espectro Mössbauer, que pasa de tener seis picos a tener solamente dos.

Por todo ello, y ante la posibilidad de analizar los productos formados a diferentes profundidades de muestra, se ha elegido la espectroscopía Mössbauer como método de análisis de productos.

#### 1.4. RESUMEN DEL TRABAJO REALIZADO

Como se ha mencionado anteriormente, en este trabajo se ha pretendido estudiar la corrosión del hierro en atmósferas con alto contenido de  $\text{SO}_2$ , analizando los diferentes productos formados a lo largo del tiempo por medio de la espectroscopía Mössbauer. Los resultados obtenidos han servido de base para la discusión y elaboración de conclusiones.

Dicho trabajo se puede resumir en los siguientes puntos:

- Diseño, construcción y puesta a punto de ciertas unidades del espectrógrafo Mössbauer.
- Síntesis de diversos óxidos y oxihidróxidos de hierro con objeto de utilizarlos como patrones.
- Realización de experimentos de corrosión y análisis de los productos formados.
- Síntesis de diversos compuestos que podrían aparecer como productos de corrosión y cuyos espectros Mössbauer no estaban descritos en la bibliografía. Tales compuestos son sulfatos ácidos de Fe(II), sulfatos básicos de Fe(III) y los llamados herrumbres verdes.

## II. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

## I. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

### 2.1 ASPECTOS TEORICOS

#### 2.1.1. Efecto Mössbauer

En 1957 Rudolph Mössbauer (42) descubrió el efecto que lleva su nombre, consistente en la emisión y absorción resonante de fotones  $\gamma$  sin pérdida de energía por retroceso del núcleo. Pero fue en 1960 cuando se encontró que el  $^{57}\text{Fe}$  mostraba este efecto y que observando pequeños desplazamientos y desdoblamientos de los niveles nucleares, se podía obtener información referente al entorno del núcleo. A partir de este momento se empezó a encontrar utilidad a la espectroscopía Mössbauer en diferentes ramas de la física, química, arqueología..., y se llegó a utilizar como técnica rutinaria de análisis no destructivo de compuestos de Fe y Sn, que eran los elementos en que el efecto se detectaba más fácilmente. Este efecto está, teóricamente, presente en todas las transiciones pero solo se ha podido detectar en 103 transiciones nucleares de 82 isótopos de 64 elementos distintos (60), y a temperatura ambiente, prácticamente solo se puede trabajar con el  $^{57}\text{Fe}$  y  $^{119}\text{Sn}$ .

Sobre espectroscopía Mössbauer y sus aplicaciones, existen gran número de libros(43-50), monografías(51-56) y revisiones(57-60).

Para comprender el efecto Mössbauer, consideremos un núcleo libre que emite un rayo  $\gamma$  al pasar de un nivel nuclear excitado a otro de menor energía. Cabría esperar que otro núcleo, de idénticas características, absorbiera resonantemente ese rayo  $\gamma$ ; pero se ha comprobado que en general no ocurre esto, ya que hay ciertos factores que provocan un desplazamiento o ensanchamiento de las bandas de absorción y emisión impidiendo el solapamiento de las mismas, y en consecuencia la absorción resonante. Pero en algunas transiciones nucleares, hay una fracción de fotones que son emitidos con una energía y anchura de banda pró-



ximas a las teóricas de la transición, con lo cual se produce al solapamiento de las bandas de absorción, y se observa la resonancia. Es en estas condiciones cuando se da el efecto Mössbauer.

El  $^{57}\text{Fe}$  tiene un estado excitado a 14.4 Kev., cuyo  $t_{1/2}$  es de 97.7 ns. Este nivel energético tendrá una incertidumbre en su energía, que de acuerdo con el principio de incertidumbre de Heisenberg será:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar$$

Debida a esta incertidumbre en la energía, en cualquier transición desde dicho estado excitado al estado fundamental existirá dicha incertidumbre, y la banda de emisión tendrá una anchura  $T_s$  tal que:

$$T_s \cdot \tau = \hbar$$

Con los datos anteriores, para el estado del  $^{57}\text{Fe}$  de 14.4 Kev se obtiene una  $T_s$  de  $4.67 \cdot 10^{-9}$  ev. Si se compara este valor de  $T_s$  con la energía de la transición se puede ver que esta última está definida con una precisión de más de 1 parte en  $10^{12}$ .

Por otro lado, hay que considerar que cuando un núcleo atómico libre emite un rayo debe, de acuerdo con el principio de conservación de la cantidad de movimiento, moverse en dirección contraria a la emisión, adquiriendo una energía adecuada de retroceso,  $E_R$ . Por tanto, la energía de la transición se deberá repartir entre la energía del fotón,  $E_\gamma$ , y la energía de retroceso del núcleo. Si el átomo posee una masa  $M$ , y emite un fotón de energía  $E_\gamma$ , la energía de retroceso que adquirirá será:

$$E_R = \frac{P_a^2}{2M} = \frac{P_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad [1]$$

Donde  $P_a$  y  $P_\gamma$  son las cantidades de movimiento del átomo y

fotón respectivamente, que deberán ser de igual magnitud pero signo contrario para que se cumpla el principio de conservación de la cantidad de movimiento.

La energía de retroceso, calculada según [1], para un átomo libre de  $^{57}\text{Fe}$  y su transición de 14.4 KeV. será  $1.95 \cdot 10^{-3}$  ev., valor  $10^6$  veces mayor que la anchura de banda, calculada anteriormente. Debido a esta pérdida de energía por retroceso, la banda de emisión estará apreciablemente desplazada del valor de  $E_\gamma$ .

Además, y de acuerdo con la misma argumentación, para que se produzca la absorción de un rayo  $\gamma$ , éste deberá poseer una energía igual a la de la transición más la de retroceso. Por lo tanto la banda de absorción, también se hallará desplazada con respecto a  $E_\gamma$ , y en sentido contrario al de la banda de emisión.

De todo lo anteriormente expuesto, se deduce que las bandas de emisión y absorción se encontrarán separadas por una energía de  $2E_R$  con lo cual es imposible el solapamiento y en consecuencia no se da la resonancia.

Otro efecto a tener en cuenta es el llamado ensanchamiento Doppler, consistente en un ensanchamiento de las bandas de emisión y absorción en aquellos casos en que los átomos se mueven libremente debido a la agitación térmica, como sucede en los gases o líquidos; la componente de la velocidad en la dirección de la emisión produce, por efecto Doppler, una modificación en la energía del rayo emitido, provocando así el ensanchamiento de la banda. Cuando este ensanchamiento sea muy grande, como ocurre en el  $^{57}\text{Fe}$  gaseoso, en el que a temperatura ambiente es  $10^8$  veces mayor que la anchura natural de banda, la absorción resonante se hará despreciable. Debido a este fenómeno el efecto Mössbauer se

verá restringido a sólidos o líquidos muy viscosos en los que el movimiento de los átomos está casi impedido.

Si ahora, en vez de considerar el átomo libre, lo colocamos en una red cristalina, con energías de enlace mucho mayores a la energía de retroceso del átomo, esta última deberá ser transferida a todo el cristal. Teniendo en cuenta que cualquier cristal, por pequeño que sea, tiene una masa considerable, la energía de retroceso al ser inversamente proporcional a dicha masa, no será capaz de hacer retroceder al cristal.

Sin embargo, puesto que los átomos del sólido pueden vibrar la energía de retroceso, se podría transformar en energía de vibración de la red. Pero la red, por ser un sistema cuantizado, no es capaz de absorber energía de forma arbitraria. Debido a esto habrá una fracción de fotones que serán emitidos sin pérdida de energía por retroceso, ya que la red cristalina no absorberá dicha energía, y se observará el efecto Mössbauer. Esta fracción se conoce como fracción Mössbauer y depende de las características del sólido, la energía de la transición y la temperatura de trabajo.

Si consideramos como modelo de sólido cristalino el modelo de Debye, en el que se considera el sólido formado por un conjunto de osciladores de frecuencias variables entre cero y un valor máximo,  $\nu_D$ , característico de cada sólido, la fracción Mössbauer será:

$$f = \exp - \frac{3 E_t^2}{4 M c^2 k \theta_D} \quad \text{para } T = 0$$

$$f = \exp - \frac{3 E_t^2 T}{M c^2 k \theta_D^2} \quad \text{para } > \frac{1}{2} \theta_D$$

Donde:  $E_t$  es la energía de la transición;  $\theta_D$  es la temperatura de Debye,

característica del sólido, e igual a  $h\nu_D$ ; K es la constante de Boltzman y T es la temperatura de trabajo.

De lo expuesto anteriormente, se pueden deducir las limitaciones que tendrá la observación del efecto Mössbauer, como son la temperatura de trabajo o la energía de la transición. Si la temperatura de trabajo se baja, la fracción Mössbauer aumentará de forma exponencial, y en la mayoría de los casos es necesario trabajar a temperaturas de helio líquido para que se pueda detectar el efecto Mössbauer. Además se ha comprobado experimentalmente que para poder observar el efecto Mössbauer es necesario que la energía de la transición no supere los 200 Kev.

#### 2.1.2. Interacciones eléctricas y magnéticas

Tal como se ha expuesto en el apartado anterior, en el efecto Mössbauer se emiten rayos  $\gamma$  con una definición en energía muy alta, de 1 parte en  $10^{12}$  para el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , que van a ser muy útiles para medir pequeñas diferencias de energía.

Cuando un núcleo Mössbauer se encuentra rodeado por entornos diferentes, se puede producir un desdoblamiento de sus niveles nucleares así como un desplazamiento de los mismos, relacionados con el entorno. La medida del desdoblamiento y su posible desplazamiento, permite obtener información sobre entorno químico del núcleo.

Si consideramos un núcleo que emita rayos  $\gamma$  sin pérdida de energía por retroceso y un absorbente con idéntico entorno químico, se producirá la absorción resonante del rayo  $\gamma$ . Pero si el absorbente tiene un entorno químico diferente al del núcleo emisor, la posición de sus niveles nucleares se alterará y el salto de energía puede ser que difiera tanto del inicial como para impedir la absorción resonante. En este último caso para que se produjera la absorción resonante sería neces-

rio desplazar la banda de emisión o de absorción, hasta lograr que solapen; esto se puede conseguir moviendo la fuente respecto del absorbente, ya que por efecto Doppler se producirá un desplazamiento de la banda de emisión proporcional a la velocidad aplicada. La velocidad requerida suele ser de unos pocos  $\text{mm.s}^{-1}$ .

Las interacciones del núcleo con su entorno se pueden dividir en eléctricas y magnéticas.

#### 2.1.2.1. Interacciones eléctricas

La interacción de la nube de carga del núcleo con los electrones, es capaz de alterar la energía potencial de ambos, y en consecuencia sus respectivos niveles, y se puede aproximar matemáticamente en lo que se ha llamado desarrollo multipolar, del que a continuación se incluye una somera descripción.

Consideremos un sistema constituido por un núcleo de densidad de carga  $\rho_n$  en el elemento de volumen  $d\tau_n$ , a la distancia  $r_n$  del centro de carga del sistema, y una nube electrónica con una densidad de carga  $\rho_e$  en el elemento de volumen  $d\tau_e$  a la distancia  $r_e$  del antes citado centro del sistema. La energía potencial de este núcleo, de dimensiones finitas, inmerso en una nube electrónica viene dada por:

$$W_E = \int_{\tau_e} \int_{\tau_n} \frac{\rho(r_e) \cdot \rho_n(r_n)}{r_e - r_n} d\tau_e d\tau_n$$

En esta fórmula el término  $r_e - r_n$  se puede expandir de modo que se relacione con las funciones normalizadas de los armónicos esféricos de las coordenadas nucleares y electrónicas.

$$\frac{1}{r_e - r_n} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{+m}(\theta_e, \phi_e) Y_l^{-m}(\theta_n, \phi_n)$$

siendo  $Y_l^m(\theta, \phi)$  armónicos esféricos, y los subíndices  $e$  y  $n$  corresponden a coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente. Los términos  $r_>$  y  $r_<$  corresponden a los valores mayor y menor de  $r$ . El término  $\frac{r_<^l}{r_>^l + 1}$  resulta de las situaciones en que  $r_e$  es menor que  $r_n$  que equivale a decir que el núcleo y la nube electrónica penetran uno en el otro. Los orbitales  $s$  ( $l = 0$ ) son los únicos que no se anulan en el núcleo, mientras que los orbitales con  $l$  mayor tienen una contribución nula; es por esto que para valores de  $l$  mayores

$$W_E = \sum_l \sum_m N_l^m E_l^{-m}$$

siendo  $N_l^m$  los valores propios del operador Hamiltoniano  $\mathcal{H}_l^m$  que actúa sobre la función nuclear, y  $E_l^{-m}$  los correspondientes al operador  $\mathcal{E}_l^{-m}$  actuando sobre la función electrónica.

Los operadores  $\mathcal{H}_l^m$  y  $\mathcal{E}_l^{-m}$  actúan del mismo modo que los armónicos esféricos, y por ello se les define como operadores tensoriales de orden  $l$ . Los valores propios de  $\mathcal{H}_l^m$  actuando sobre las coordenadas nucleares de un determinado núcleo, son los momentos multipolares de orden  $l$  de dicho núcleo.

En principio,  $l$  puede tomar los valores enteros:  $0, 1, 2, \dots$  y si no mediaran otras razones se podrían observar interacciones de tipo monopolo ( $l=0$ ), dipolo ( $l=1$ ), cuadrupolo ( $l=2$ ), octopolo ( $l=3$ ), hexadecapolo ( $l=4$ ), etc. Pero en la práctica sólo existe evidencia experimental de las interacciones de tipo monopolo y cuadrupolo. Esto se debe, por una parte a que los momentos eléctricos correspondientes a valores de  $l$  impares (dipolo, octopolo....) son necesariamente nulos para un sistema nuclear de paridad definida, tanto si es positiva como negativa, ya que la amplitud de la función de onda,  $\psi^2$ , (obviamente proporcional a la densidad de carga  $\rho$ ), es invariante a la transformación de sustituir  $(x, y, z)$  por  $(-x, -y, -z)$ . Por otra parte, multipolos con valores de  $l$

pares iguales o superiores a 4 (hexadecapolo) alteran la energía del sistema en un valor tan pequeño que la experimentación actual no ha logrado confirmar.

De las dos interacciones observables experimentalmente, la monopolar da lugar al llamado desplazamiento isométrico, y la cuadrupolar al desdoblamiento cuadrupolar.

#### 2.1.2.2. Desplazamiento isomérico

El desplazamiento isomérico es una interacción de tipo monopolo que se puede entender como el resultado de la interacción electrostática entre las distribuciones de carga del núcleo, considerado como una esfera de densidad uniforme, y de los electrones que tengan una probabilidad finita de encontrarse en la región nuclear. El efecto que produce esta interacción es un ligero desplazamiento de los niveles nucleares con respecto a los del átomo libre. Este desplazamiento,  $\delta E$ , depende de la distribución de carga electrónica,  $\psi^2(0)$ , y del radio nuclear,  $R$ , según la ecuación:

$$\delta E = K \langle R^2 \rangle_m \psi^2(0)$$

donde  $K$  es una constante nuclear

Los desplazamientos serán diferentes para los distintos estados puesto que el radio nuclear,  $R$ , es diferente para cada uno de ellos; además diferentes compuestos tendrán distribuciones electrónicas diferentes y darán lugar a desplazamientos diferentes. Todas estas diferencias se pueden medir en un espectro Mössbauer, en el que se comparan transiciones nucleares en una fuente y un absorbente. El resultado de esta comparación es el desplazamiento isomérico, I.S.:

$$\text{I.S.} = K (R_e^2 - R_g^2) \psi^2(0)_a - \psi^2(0)_f \quad [2]$$

donde los subíndices e y g se refieren a los estados excitados y fundamental, y a y f al absorbente y la fuente.

Para un determinado núcleo los radios nucleares de los distintos estados son constantes, y por tanto los I.S. serán proporcionales a las densidades electrónicas en el núcleo las cuales, en principio, se deben a los electrones "s", que son los que tienen una probabilidad finita de encontrarse en el núcleo. Sin embargo, cualquier aumento o disminución de electrones "d" provoca una modificación en la densidad de electrones "s", debido a efectos de apantallamiento o desapantallamiento, que afectará al desplazamiento de los niveles. Esta influencia de los electrones "d" se aprecia muy bien en los elementos de transición, y concretamente en el Fe.

Comparemos, por ejemplo, los desplazamientos isoméricos del Fe,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . El Fe natural se suele utilizar como referencia para el calibrado de desplazamientos isoméricos y se le ha asignado un I.S. igual a cero. En el  $\text{Fe}^{2+}$  hay una pérdida de dos electrones "s" con respecto al hierro metálico, y en consecuencia la densidad de carga electrónica habrá disminuído, y de acuerdo con la ecuación [2] se producirá un aumento del I.S. puesto que en el hierro el radio del estado excitado es inferior al del estado fundamental. Sin embargo en el paso de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  se produce la pérdida de un electrón "d" con lo cual el apantallamiento de los electrones "s" será menor y la distribución de carga aumentará, provocando una disminución del I.S. respecto al  $\text{Fe}^{2+}$ . En la figura 1 (a) se indican los valores de los desplazamientos isoméricos, expresados en  $\text{mm.s}^{-1}$ , correspondientes a los diferentes estados de oxidación e índices de coordinación del Fe.

Un desplazamiento aparente de los niveles en el absorbente, puede aparecer como consecuencia del efecto Doppler de segundo orden, de



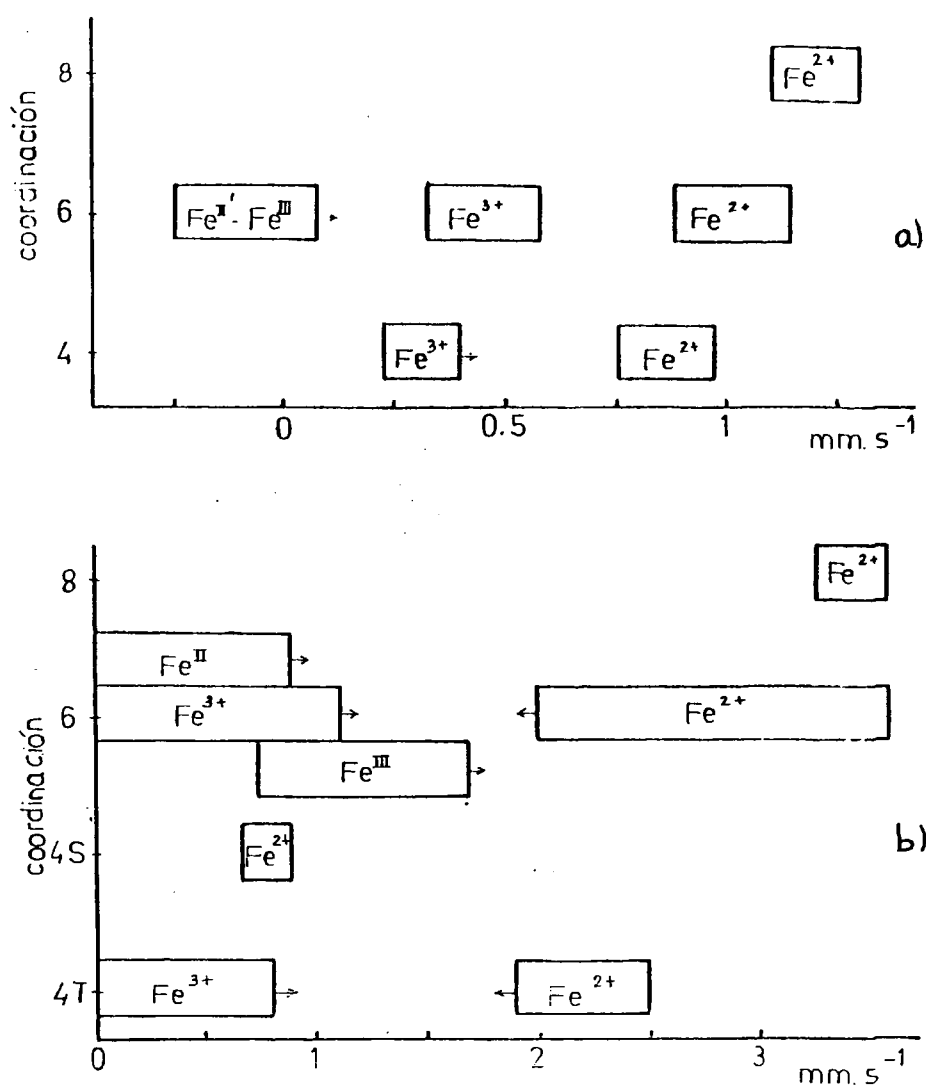


Figura 1.- Desplazamiento isomérico(a) y desdoblamiento cuadrupolar(b), respecto al Fe, frente al número de coordinación del compuesto.

ido a la agitación térmica de los átomos en la red cristalina, y suele tenerse en cuenta cuando se comparan espectros de la misma sustancia obtenidos a temperaturas muy diferentes, tales como la ambiente y la del nitrógeno líquido.

### 2.1.2.3. Desdoblamiento cuadrupolar

Es una interacción de tipo cuadrupolo que se da en núcleos con número cuántico de spin superior a  $\frac{1}{2}$  y que en consecuencia tienen una distribución de carga no esférica. El efecto que produce esta interacción es un desdoblamiento de los niveles nucleares.

La magnitud de este desdoblamiento es proporcional a la componente máxima del tensor de gradiente de campo eléctrico que interacciona con el momento cuadrupolar del núcleo. Para valores de  $I = 3/2$ , como es el caso del  $^{57}\text{Fe}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , el desdoblamiento cuadrupolar se puede expresar como:

$$Q.S = \frac{1}{2} e^2 q Q (1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}}$$

siendo  $e$  la carga del electrón,  $Q$  el momento cuadrupolar del núcleo,

$q = V_{ZZ}$  la componente máxima del gradiente de campo eléctrico y

$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$  el parámetro de simetría, con las componentes del gradiente de campo eléctrico elegidas de modo que  $V_{ZZ} > V_{YY} > V_{XX}$ .

En el gradiente de campo eléctrico influyen tanto los ligandos que rodean al átomo Mössbauer como la configuración electrónica del mismo, y se puede dividir en dos contribuciones:

$$q = (1 - \gamma_{\infty}) q_{\text{lat}} + (1-R) q_{\text{val}}$$

donde  $R$  y  $\gamma_{\infty}$  son los factores de desapantallamiento de Sternheimer,  $q_{\text{lat}}$

es la contribución de los ligandos externos y  $q_{val}$  es la contribución de los electrones de valencia.

Por otra parte,  $q_{val}$  se puede dividir en otras dos contribuciones:

$$q_{val} = q_{C.F.} + q_{M.O.}$$

$q_{C.F.}$  es la contribución considerando un modelo de campo cristalino, sin solapamiento de orbitales del metal y los ligandos.

$q_{M.O.}$  es la contribución considerando que hay enlace entre el metal y los ligandos.

De estos dos términos domina el  $q_{C.F.}$  en aquellos iones metálicos en los que los orbitales "d" no están total o medio poblados, como ocurre en el  $Fe^{2+}$  de alto spin y el  $Fe^{III}$  de bajo spin. Sin embargo, en aquellos iones que poseen estados electrónicos fundamentales simétricos, como es el caso del  $Fe^{II}$  de bajo spin y  $Fe^{3+}$  de alto spin, el término dominante será  $q_{M.O.}$ . Esto se explica fácilmente comparando al  $Fe^{II}$  de bajo spin y el  $Fe^{2+}$  de alto spin; en el primero debido a su configuración electrónica,  $(t_{2g})^6$ , todos los niveles están degenerados y con igual población dando lugar a un  $q_{CF} = 0$ , y por lo tanto  $q_{val}$  dependerá únicamente de  $q_{MO}$  resultante de la interacción de dichos orbitales con los ligandos externos. En el  $Fe^{2+}$  de alto spin  $(t_{2g}^4 e_g^2)$ , desaparece la degeneración de los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$ , por efecto Jahn-Teller, y el cuarto electrón que debe llenar un orbital  $t_{2g}$  da lugar a la aparición de un  $q_{CF}$  importante que será el factor dominante en  $q_{val}$ .

El resultado experimental de estas interacciones cuadrupolares es la aparición en el espectro Mössbauer de varias líneas. El número de dichas líneas dependerá del número de niveles en que se desdoble el nivel original. En el  $^{57}Fe$  los números cuánticos de spin son de  $\frac{1}{2}$  pa

ra el estado fundamental y  $3/2$  para el excitado; por lo tanto el estado fundamental no tendrá momento cuadrupolar y no se desdoblará, mientras que el estado excitado sí poseerá momento cuadrupolar y se desdoblará en dos subniveles con  $m_I = \pm \frac{1}{2}$  y  $m_I = \pm 3/2$ .

Al existir dos subniveles en el estado excitado, habrá dos transiciones posibles, la  $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$  y la  $\frac{1}{2} \rightarrow 3/2$ , que de acuerdo con las reglas de selección que permiten transiciones con  $\Delta m = 0, \pm 1$ ; serán ambas permitidas. Esto se traduce en la aparición, en el espectro Mössbauer, de dos líneas cuya separación es el desdoblamiento cuadrupolar.

Si representamos, de modo análogo a como hacíamos con el desplazamiento isomérico, los valores del desdoblamiento cuadrupolar de distintos compuestos frente a sus número de coordinación (fig 1b) podremos observar que para una misma coordinación y estado de oxidación del hierro los valores del desdoblamiento cuadrupolar son semejantes, y bastante diferentes de los correspondientes a otros estados de oxidación o números de coordinación.

#### 2.1.2.4. Interacciones magnéticas. Desdoblamiento magnético

Todo núcleo, con un número cuántico de spin diferente de cero, posee un momento magnético,  $\mu_N$ , dado por la ecuación:

$$\mu_N = g_N \beta_N I$$

siendo  $g_N$  la relación giromagnética y  $\beta_N$  el magnetón de Bohr.

Si el núcleo se encuentra sometido a un campo magnético, ya sea aplicado externamente o debido a sus propios electrones, su momento magnético interacciona con dicho campo y se produce un desdoblamiento

de los niveles, conocido bajo el nombre de desdoblamiento magnético.

Los subniveles resultarían con la energía alterada en:

$$E_m = -g \mu_N H m_I$$

que dependerá del campo magnético existente,  $H$ , el momento magnético del núcleo,  $\mu_N$ , el número cuántico magnético,  $m_I$ , ( $m_I = I, I-1, \dots, -I$ ) y el factor  $g$  nuclear, que es diferente pero cada uno de los estados del núcleo.

Refiriendonos al caso del  $^{57}\text{Fe}$ , su estado fundamental, con  $I = \frac{1}{2}$ , se desdoblará en dos subniveles con  $m_I = +\frac{1}{2}$  y  $m_I = -\frac{1}{2}$ ; y el estado excitado, al tener  $I = 3/2$  se desdoblará en cuatro subniveles con valores de  $m_I : +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +3/2, -3/2$ . Teniendo en cuenta que el factor  $g$  tiene distinto signo en el estado fundamental que en el excitado, el nivel más energético, en el estado excitado, será el de  $m_I = -3/2$  y el menos el de  $m_I = 3/2$ , mientras que en el estado fundamental será más energético el de  $m_I = \frac{1}{2}$  que el de  $m_I = -\frac{1}{2}$ .

De acuerdo con las reglas de selección, serán permitidas todas aquellas transiciones en las que el  $\Delta m$  sea 0 ó  $\pm 1$ , que en el caso del Fe serán seis. Por lo tanto, el espectro constará de 6 picos, y por diferencia de velocidad, o energía, entre las distintas bandas se podrán calcular el desdoblamiento tanto del estado inferior como del superior. En la figura 2 se han representado los desdoblamientos de niveles, y los espectros correspondientes a una interacción cuadrupolar y a otra magnética.

En el espectro magnético, de seis picos, las anchuras de estos son muy parecidas, sin embargo las intensidades son diferentes guardando la relación  $3:x:1:1:x:3$ , donde  $x$  varia entre cero y cuatro

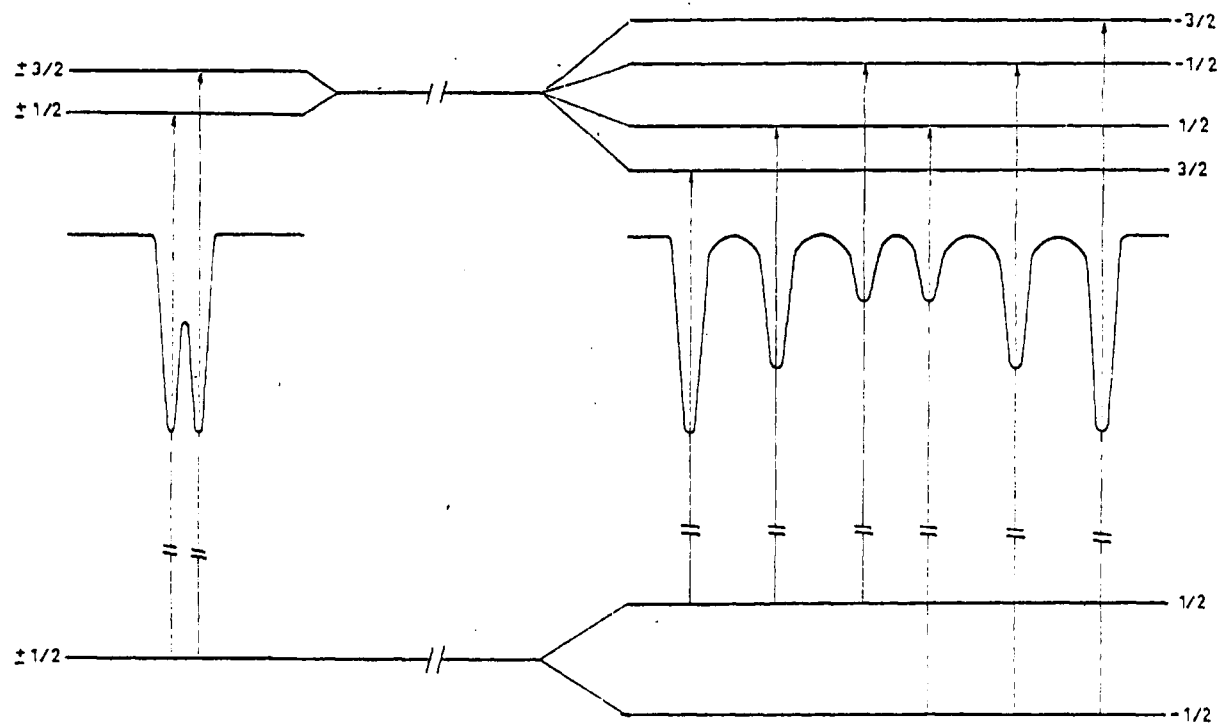


Figura 2.- Desdoblamiento de niveles y espectro resultante para el  $^{57}\text{Fe}$ . Izda, interacción cuadrupolar. Dcha, interacción magnética.

según el ángulo formado por la dirección del campo magnético y la de propagación de la radiación. En muestras pulverulentas, en las que se dan todas las orientaciones posibles, la relación promedio que se obtiene es 3:2:1:1:2:3.

En estos espectros magnéticos, el desplazamiento isomérico coincide con el centro de gravedad de los seis picos.

Cuando se dan simultáneamente el desdoblamiento cuadrupolar y el magnético, el espectro resultante puede resultar difícil de interpretar. En el  $^{57}\text{Fe}$  el desdoblamiento cuadrupolar es, generalmente, mucho más pequeño que el magnético y el resultado es un espectro con sus picos no equidistantes.

#### 2.1.2.5. Superparamagnetismo

El fenómeno conocido como superparamagnetismo, consiste en que sustancias ferromagnéticas y antiferromagnéticas se comportan como paramagnéticas cuando el tamaño de sus partículas es inferior a los 100 Å. Este concepto fue propuesto inicialmente por Néel (62).

Para explicar las variaciones que sufren estas sustancias con la temperatura, hay que considerar que debido al pequeño tamaño de sus partículas la energía térmica juega un importante papel, promediando a cero la suma de las orientaciones de las mismas respecto a un campo magnético aplicado. En estas circunstancias, el conjunto se comporta como paramagnético.

En el caso del  $^{57}\text{Fe}$  una sustancia superparamagnética dará un espectro paramagnético, con dos picos y si se baja la temperatura, se observa (63,64) la disminución de la intensidad de las líneas paramagné

ticas a la vez que aparecen unas bandas (seis en el Fe) con desdoblamiento. Si se continua bajando la temperatura, las bandas paramagnéticas llegan a desaparecer.

En aquellos casos en que no se controla el tamaño de partícula, puede suceder que parte tenga un tamaño menor que el crítico y parte no, el aspecto resultante constará de un doblete y un sextete correspondiente a unas y otras.

## 2.2. TECNICAS EXPERIMENTALES

Al incidir los rayos  $\gamma$ , emitidos por una fuente radiactiva, sobre un determinado absorbente no serán absorbidos por éste a menos que posea un entorno químico idéntico al de la fuente. Esto es debido, tal como se ha expuesto previamente, a un desplazamiento de la banda de absorción respecto a la de emisión por interacciones de los núcleos con sus respectivos entornos. Para conseguir que ambas bandas solapen es preciso modificar la energía de una de ellas, por ejemplo la de emisión, aplicando un movimiento a la fuente respecto del absorbente.

Según esto a aquellas velocidades en que se consiga un solapamiento de la banda de emisión y absorción, la resonancia será máxima, y en consecuencia los fotones transmitidos a través del absorbente serán mínimos. Por el contrario, a las velocidades en que el solapamiento sea nulo, no habrá absorción y la transmisión de fotones será total.

El espectro Mössbauer consistirá, pues, en una serie de medidas de la absorción a diferentes velocidades. Para obtener el espectro se requiere una serie de unidades dispuestas según el diagrama de bloques de la figura 3.



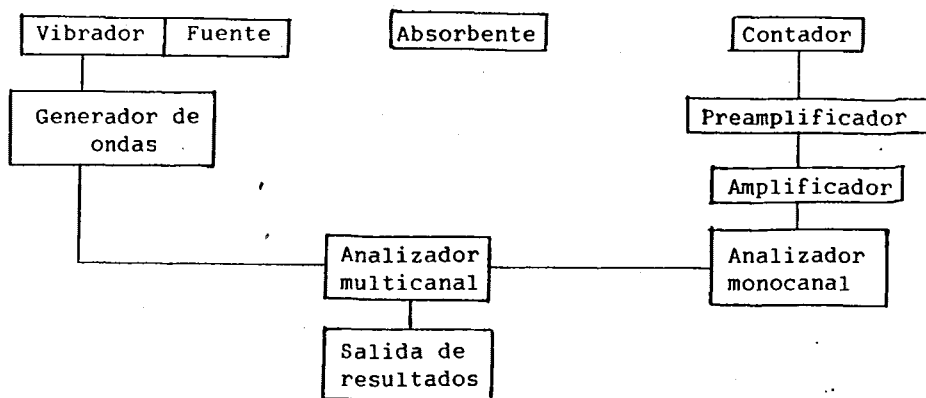


Figura 3.- Diagrama de bloques de espectrografo Mössbauer.

La fuente radiactiva, emisora de radiación  $\gamma$ , va acoplada a un vibrador que le imprime un movimiento determinado, siendo los movimientos generalmente utilizados:

a) Velocidad constante: consiste en fijar una determinada velocidad a la fuente y almacenar las cuentas que se reciban durante un tiempo prefijado; transcurrido dicho tiempo, se fija una nueva velocidad y se repite el proceso. La representación de las cuentas acumuladas frente a las velocidades constituye el espectro Mössbauer.

b) Aceleración constante: El vibrador se mueve según una onda triangular barriendo en cada oscilación todo el rango de velocidades. De este modo se acumulan, simultáneamente, todos los datos correspondientes a las velocidades individuales. Sincronizando el movimiento del vibrador con el barrido de canales del analizador multicanal, se consigue que a cada canal le corresponda una velocidad determinada. Las ondas que se pueden utilizar son la doble rampa simétrica y asimétrica; la simétrica presenta ventajas sobre la asimétrica, ya que en esta última se

producen cambios de velocidad má bruscos que pueden perjudicar la estabilidad del sistema.

c) Onda sinusoidal: Es semejante al anterior, diferenciandose en la onda con que se mueve el vibrador que es sinusoidal. En este caso la escala de velocidades no es lineal, y el espectro que se obtiene está deformado y requiere un tratamiento previo a su interpretación. Pero tiene la ventaja de que la onda es más fácil de producir y suele ser más estable y reproducible.

Todos estos movimientos se consiguen mediante dispositivos mecánicos (discos giratorios, péndulos, planos inclinados, sistemas hidraúlicos ....) o sistemas electromecánicos..

Los sistemas mecánicos son fáciles de construir y tienen buena precisión, pero sin embargo es muy difícil eliminar las vibraciones externas a estos sistemas, y además generalmente valen solo para el movimiento a velocidad constante. Estas desventajas han hecho que se utilicen más los sistemas electromecánicos..

Los sistemas electromecánicos constan de dos bobinas adosadas, una de las cuales es la que acciona al vibrador convirtiendo en un movimiento oscilante la corriente procedente de un generador de ondas. La segunda bobina, unida a la anterior, genera una señal que sirve de referencia en un sistema de retroalimentación (feedback) del generador de ondas; en este sistema se compara la onda generada en la bobina con una teórica, obtenida mediante un sistema electrónico a partir de la salida de un biestable del analizador multicanal. De este modo se consigue una corrección automática y continua de la onda, que se traduce en un apreciable aumento de la estabilidad del espectrografo. Las ondas de referencia que se pueden utilizar son la sinusoidal, la doble rampa simé-

trica y la doble rampa asimétrica.

Como sistema de adquisición de datos se suele utilizar un analizador multicanal que, generalmente, lleva acopladas varias salidas de datos (pantalla, cinta perforada, cinta magnética, fichas, impresora...).

El sistema de detección de rayos  $\gamma$  es el usual de un contaje radiactivo, utilizando en cada caso, el contador (proporcional, de centelleo sólido o de estado sólido) más adecuado para las condiciones de trabajo.

#### 2.2.1. Modalidad de transmisión

Es el modo más usual de funcionamiento, en espectroscopía Mössbauer. Consiste en hacer incidir, sobre la muestra los rayos  $\gamma$  procedentes de la fuente, debidamente colimados; detrás de la muestra se coloca el contador, al que llegarán los fotones capaces de atravesar la muestra. Al mover la fuente y modificarse la energía de los rayos  $\gamma$  emitidos, habrá ciertas velocidades a las que se producirá la absorción del fotón  $\gamma$  por la muestra y la posterior reemisión de fotones, rayos X y electrones de conversión interna, en un ángulo de  $4\pi$ . En estos casos llegarán al contador menos fotones que cuando no se produzca la absorción y el número de cuentas a esta velocidad será inferior.

El espectro Mössbauer será una representación del número de cuentas frente a la velocidad Doppler, y se observará una disminución del número de cuentas a aquellas velocidades en que se da la absorción resonante.

#### 2.2.2. Modalidad de reflexión

Como se ha indicado en el apartado anterior los núcleos excita

dos por la absorción resonante de radiación  $\gamma$ , pierden su energía emitiendo rayos  $\gamma$ , o rayos X y electrones producidos por conversión interna. La detección de esta de-excitación (65-69) nos permitirá obtener un espectro Mössbauer de reflexión, en el cual la resonancia se observará mediante un aumento en el conteo.

Esta técnica presenta una serie de ventajas sobre la de transmisión como son el no ser necesaria la preparación de la muestra, el proporcionar un método no destructivo de análisis de superficies y el permitirnos analizar diferentes espesores de película (70, 71) dependiendo de que se detecten rayos  $\gamma$ , rayos X o electrones de conversión. Por otra parte requiere una geometría de conteo y unos detectores diseñados de modo que no pueda acceder a ellos la radiación procedente de la fuente, sino únicamente la reemitida por el absorbente.

El método más directo de observar el efecto Mössbauer mediante esta técnica consiste en detectar la radiación  $\gamma$  de 14.4 Kev reemitida (72, 73); Pero este método no es eficaz para el  $^{57}\text{Fe}$  ya que la radiación  $\gamma$  reemitida sólo supone un 10% del total, mientras que el 90% restante sufre un proceso de conversión interna a raíz del cual se emiten rayos X y electrones.

La detección de los rayos X (74), de 6.3 Kev, tiene una eficiencia unas tres veces superior a la de la detección de rayos  $\gamma$ , pero el nivel de ruido es mucho mayor de modo que ambos métodos dan resultados comparables. La penetración de estos rayos X es de  $1.3 \cdot 10^{-3}$  mm aproximadamente, lo que permite un análisis de, prácticamente, la totalidad de los productos de corrosión formados sobre una muestra de hierro. Se han diseñado varios contadores de rayos X (75-78) y uno de ellos, el de Keisch, nos ha servido de base para la construcción de un contador de este tipo tal como se describe más adelante.

Un último método consistiría en la detección de los electrones de conversión (79-83). Este método presenta una relación señal/ruido relativamente alta, ya que debido a la conversión interna de la radiación  $\gamma$ , el número de electrones producidos es muy elevado. Debido al poco poder de penetración de los electrones, sólo se pueden detectar los producidos en espesores de muestra comprendidos entre 50 y 3000 Å, y además es necesario que el absorbente esté dentro del detector, ya que los electrones no serían capaces de atravesar las ventanas del mismo.

Se han hecho estudios (84) cuidadosos intentando relacionar la energía del electrón con la profundidad desde la que ha sido emitido, para de este modo observar la variación de la composición de una superficie con relación a su espesor, lo que sería particularmente útil en estudios de corrosión.

#### 2.2.3. Efecto de la temperatura

Como se vió en el apartado 2.1.1., la temperatura influye en el ensanchamiento de las líneas y en la fracción de fotones que son emitidos sin pérdida de energía por retroceso del núcleo. Además, se sabe que la susceptibilidad magnética de las sustancias depende de la temperatura, y que dicha susceptibilidad permite clasificar (85) las sustancias en paramagnéticas, diamagnéticas, ferromagnéticas, antiferromagnéticas, etcetera... Aunque, no es muy correcto hablar de clasificación de sustancias de acuerdo con su comportamiento magnético, puesto que una misma sustancia puede pasar de ser paramagnética, a una temperatura determinada, a ser ferromagnética, si la temperatura es inferior, o ser superparamagnética, si el tamaño de partícula es muy pequeño.

Como en un espectro Mössbauer quedan reflejadas las interac-

ciones magnéticas, de modo que una sustancia antiferromagnética, que poseerá un campo magnético efectivo no nulo, dará un espectro de seis picos, mientras que una sustancia paramagnética en la cual el campo magnético efectivo es nulo, presentará un espectro con sólo uno o dos picos. Por tanto, una sustancia que sufra una transición de paramagnética a antiferromagnética a una determinada temperatura, dará espectros Mössbauer diferentes a temperaturas superiores e inferiores de la de transición. Este fenómeno será de gran utilidad a la hora de identificar especies.

#### 2.2.4. Análisis de los productos de corrosión del hierro

La espectroscopía Mössbauer, es un método relativamente sencillo de análisis de compuestos de hierro, que proporciona información, sobre la estructura y composición cualitativa, suficiente para la identificación inequívoca de compuestos. Además, se pueden determinar las proporciones relativas de los componentes de una mezcla, calculando la relación entre las áreas de los picos de cada componente, e incluso de los diferentes estados de oxidación de un determinado compuesto.

Por comparación de los espectros obtenidos con los datos de la bibliografía, o bien sintetizando el compuesto deseado, y aplicando la técnica de la huella digital de modo análogo a como se hace en espectroscopía infrarroja, se pueden identificar los distintos compuestos.

Cuando se trata de compuestos paramagnéticos, la obtención de espectros a temperaturas superiores e inferiores a la temperatura de Néel o de Curie del compuesto, facilita su identificación. Un claro ejemplo de aplicación de este método es la diferenciación entre  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  FeOOH. Las temperaturas de Néel de estos compuestos son:  $403^{\circ}$  K para el  $\alpha$ FeOOH,  $295^{\circ}$  K para el  $\beta$ FeOOH y  $73^{\circ}$  K para el  $\gamma$ FeOOH. De estos valores se deduce

que a temperatura ambiente el  $\alpha$ -FeOOH será antiferromagnético y por lo tanto dará un espectro de seis picos, mientras que el  $\beta$  y  $\gamma$ -FeOOH serán paramagnéticos y su espectro constará de dos picos. Si obtenemos los espectros a temperatura de nitrógeno líquido (77°K) el  $\alpha$  y  $\beta$ -FeOOH serán antiferromagnéticos a esa temperatura y el  $\gamma$ -FeOOH seguirá siendo paramagnético y su espectro tendrá sólo dos picos, lo que nos permitirá identificarlos.

En la corrosión del hierro en atmósferas con  $\text{SO}_2$  cabe esperar la presencia de óxidos de hierro así como de algún sulfato. En la tabla III se han resumido las características de los óxidos de Fe.

### 2.3. DESCRIPCION DEL ESPECTROGRAFO UTILIZADO

Una vez descrito el fundamento y las unidades de que consta un espectrógrafo Mössbauer vamos a mencionar únicamente las características propias de nuestro sistema.

La fuente radiactiva utilizada, de  $^{57}\text{Co}$  embebido en Pd, de 25 mci de actividad, ha sido suministrada por el Radiochemical Center de Amersham Inglaterra.

Para la modalidad de transmisión se ha utilizado un contador proporcional de la casa ELSCINT, mientras que para la modalidad de reflexión los contadores, para rayos X y para electrones de conversión, han sido contruídos en el Instituto tal como se describe más adelante.

Los preamplificadores que se han empleado han sido, uno de ellos de la casa ELSCINT (CA-N-1) y otro contruído en el Instituto.

Se dispone, así mismo, de un amplificador de la casa ELSCINT,

TABLA III  
Parámetros de óxidos de hierro

Compuesto	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	Hef (KG)	T* trabajo	T <sub>Neel o curie</sub>
$\alpha$ FeOOH	0.35±0.03	0.15±0.02	384±5	Amb.	403
	0.49±0.03	—	504±5	N <sub>2</sub>	
$\beta$ FeOOH	0.35±0.05	0.70±0.08	0	Amb	295
	0.51±0.05	0.10±0.08	475±7	N <sub>2</sub>	
$\gamma$ FeOOH	0.35±0.05	0.55±0.05	0	Amb	73
	0.45±0.03	0.60±0.03	0	N <sub>2</sub>	
		0.1	460±5	He	
$\delta$ FeOOH	0.50±0.02		0	Amb	500 (extrapolado)
	—	—	520±8	N <sub>2</sub>	
$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38±0.02	0.12±0.02	515±5	Amb	956
	0.50±0.02	0.22±0.03	544±6	extrapolado T=0	
$\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36±0.04		488±5	Amb N <sub>2</sub>	948
	0.50±0.04		499±5		
	0.46±0.02		527±5		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.24±0.01	0.06±0.02	491±5	Amb N <sub>2</sub>	858
	0.71±0.01	0.12±0.02	467±5		
	0.71±0.03	0.95±0.03	480±5		
	0.37±0.03	0.05±0.03	503±5		
Fe <sub>0.93</sub> O	0.91	0.46	0	Amb	
	0.86	0.78	0		

T\* trabajo: Amb = temperatura ambiente; N<sub>2</sub> = nitrógeno líquido; He = helio líquido.

\*\* Los  $\delta$  están referidos al Fe metálico.



modelo CAV-N-3, y de un analizador monocanal, también de la casa ELS-CINT modelo SCA-N-3, que se utilizó alternativamente con el analizador monocanal que lleva incorporado el multicanal.

El analizador multicanal que hemos utilizado, de la casa INTERTECHNIQUE modelo DIDAC-400, posee una memoria de 400 canales con escala digital de 0 a 1 millón de cuentas por canal. Dicho multicanal puede trabajar tanto en la modalidad de análisis de amplitud como en barrido temporal, siendo esta última modalidad la requerida para la espectroscopía Mössbauer. La información almacenada en el multicanal puede ser extraída mediante un teletipo, DATA DYNAMICS, conectado al mismo, capaz de imprimir en papel y perforar en cinta, simultáneamente, dicha información.

También de la casa INTERTECHNIQUE es la fuente de alta tensión que opera entre 0 y 3000 voltios, con que se alimentaron los contadores.

El vibrador se construyó partiendo de dos altavoces de alta fidelidad, unidos por su parte posterior mediante una varilla roscada en cuyo extremo se coloca la fuente. Las bobinas de ambos altavoces deben estar perfectamente alineadas ya que pequeñas variaciones en sus posiciones relativas provocan la deformación de la onda de referencia.

El generador de ondas, a partir de una onda cuadrada procedente del analizador multicanal y mediante integraciones sucesivas, genera una onda triangular y otra parabólica. Mezclando estas tres ondas se obtiene la que alimentará al vibrador. En el generador de ondas se obtiene, también, una onda de error por comparación de la onda triangular procedente de la primera integración con la generada por la bobina del vibrador.

Se posee, además, un criostato que permite obtener espectros a temperatura de nitrógeno líquido.

Tanto el vibrador como el generador de ondas y el criostato han sido construidos en el Instituto.

#### 2.3.1. Contador para electrones de conversión

Considerando las ventajas que ofrece la espectroscopía Mössbauer en la modalidad de reflexión para el análisis de superficies, se ha construido un contador de los electrones producidos por conversión interna de la radiación incidente sobre la superficie del metal.

Dicho contador, basado en el diseñado por Fenger (83), es de forma cilíndrica y su esquema es el de la figura 4. El contador consta de tres piezas superpuestas, con forma de corona circular, siendo la inferior y superior de aluminio, y la central de plexiglass.

Las ventanas son discos de aluminio de 5 mm de espesor que se colocan entre la pieza central y cada una de las exteriores. Estas ventanas actúan como cátodo y a una de ellas, la de salida, se adosa la muestra de modo que quede dentro del volumen del contador. Puesto que la muestra va a formar parte de la ventana es necesario que exista contacto eléctrico entre ambas, para lo cual es suficiente con lijar la superficie de muestra que vaya a estar en contacto directo con la ventana.

Así como las ventanas actúan como cátodo, el ánodo lo constituyen tres hilos de platino de 0,5 mm de diámetro, colocados en la pieza central del contador. En esta misma pieza central, se encuentran los orificios de entrada y salida de gas, ya que el contador es de flujo.

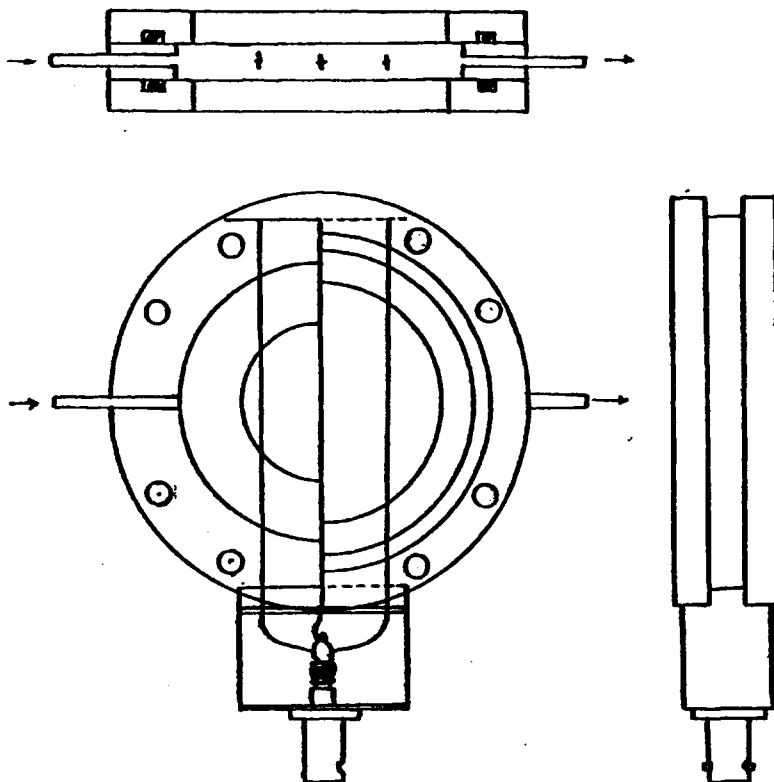


Figura 4.- Contador para electrones de conversión

Con esta disposición, la radiación procedente de la fuente, pasa a través de la ventana de entrada e incide en la muestra, colocada sobre la ventana de salida. La muestra absorbe parte de la radiación resonantemente.

De toda la radiación absorbida por la muestra una gran parte es reemitida en forma de rayos  $\gamma$ , rayos X y electrones de conversión. Estos últimos son los únicos que nos interesa que detecte nuestro contador y para ello es preciso elegir las condiciones de operación (voltaje y composición del gas) que proporcionen una máxima eficiencia en el contaje de los electrones, así como muy poca eficiencia en el contaje de rayos X y rayos  $\gamma$ .

El gas que se ha utilizado es una mezcla de 90% He y 10% CH<sub>4</sub>, ya que el helio tiene una gran eficiencia en el contaje de electrones (casi del 100%) y muy poca en el de rayos X y rayos  $\gamma$  (0,25% y 0,1% respectivamente).

Para seleccionar el voltaje al cual la relación señal/ruído era máxima, el procedimiento utilizado ha sido la comparación de los espectros de análisis de amplitud obtenidos con la fuente en movimiento y en reposo. El voltaje al cual la diferencia entre ambos espectros era mayor se eligió como voltaje de operación, ya que dicha diferencia es el espectro de los electrones detectados. En nuestro caso se comprobó que el voltaje era de 1450 voltios.

Con estas condiciones se obtuvieron espectros de muestras de hierro con muy buena absorción. En la figura 5 se puede ver el espectro de una chapa de hierro, pulida. En dicho espectro se puede observar que no se mantiene la relación de áreas, 3:2:1, propia del hierro ya que los picos segundo y quinto han aumentado de intensidad. Esta modificación

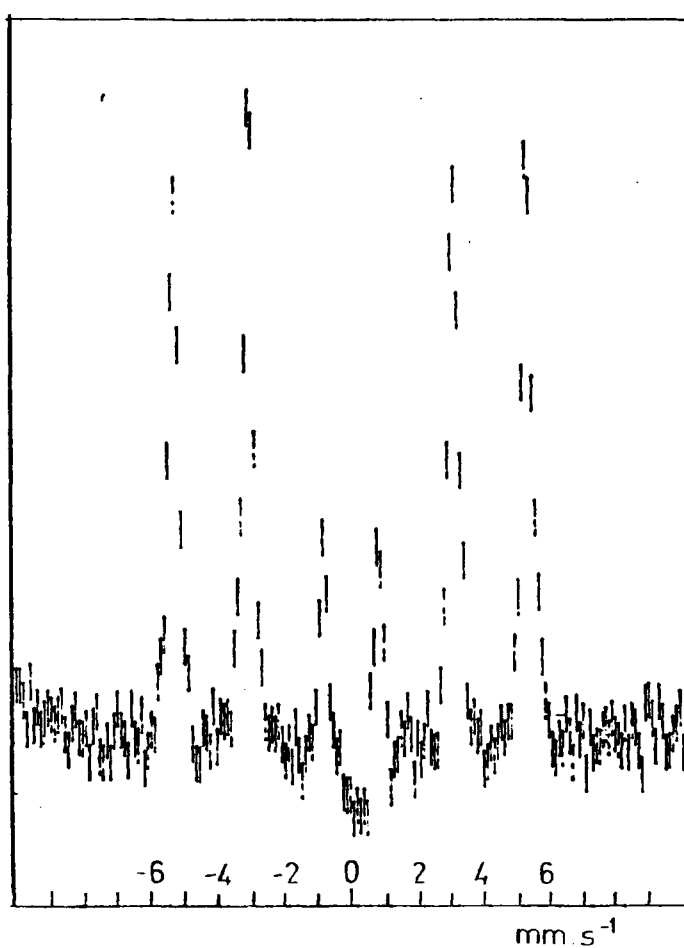


Figura 5.- Espectro Mössbauer de una muestra de Fe sin corroer, detectando electrones de conversión

e la relación de intensidades es una prueba evidente de que se han detectado los electrones de conversión, y se ha analizado la zona más superficial de la muestra en la que el campo magnético está en el plano de la superficie y es perpendicular a la radiación incidente.

### 2.3.2. Contador de rayos X

Con objeto de poder estudiar otro espesor de muestra diferente, se construyó un contador diseñado para detectar los rayos X producidos por conversión interna del rayo  $\gamma$  incidente.

El contador, cuyo esquema presente en la figura 6 es de forma toroidal y se basa en el descrito por Keisch (78). El contador lleva adosada una pieza de plomo que colima la radiación procedente de la fuente, evitando que incida directamente en él. El hilo central, de platino de 0,5 mm de diámetro, se dispone en forma cuadrangular mediante cuatro soportes de plexiglas. Además, el contador lleva una rejilla en forma de espiral, que encierra el hilo central, y a la que se aplica un voltaje de 300 voltios. Esta rejilla tiene como finalidad el compensar la distorsión del campo en el ánodo.

La ventana del contador, de mylar aluminizado, se pegó con Araldit y una vez seca se comprobó el cierre mediante la línea de vacío. Después de conseguir un buen vacío, y comprobar que se mantenía, se procedió al llenado del contador.

Como gas de llenado se probó gas PR (mezcla de argón y metano) suministrado por la SEO y una mezcla de 90% Kriptón - 10% metano, preparada en el laboratorio a partir de Kriptón y metano de la SEO. Se observo que de ambas mezclas de gases, la que daba mejores resultados era el gas PR.

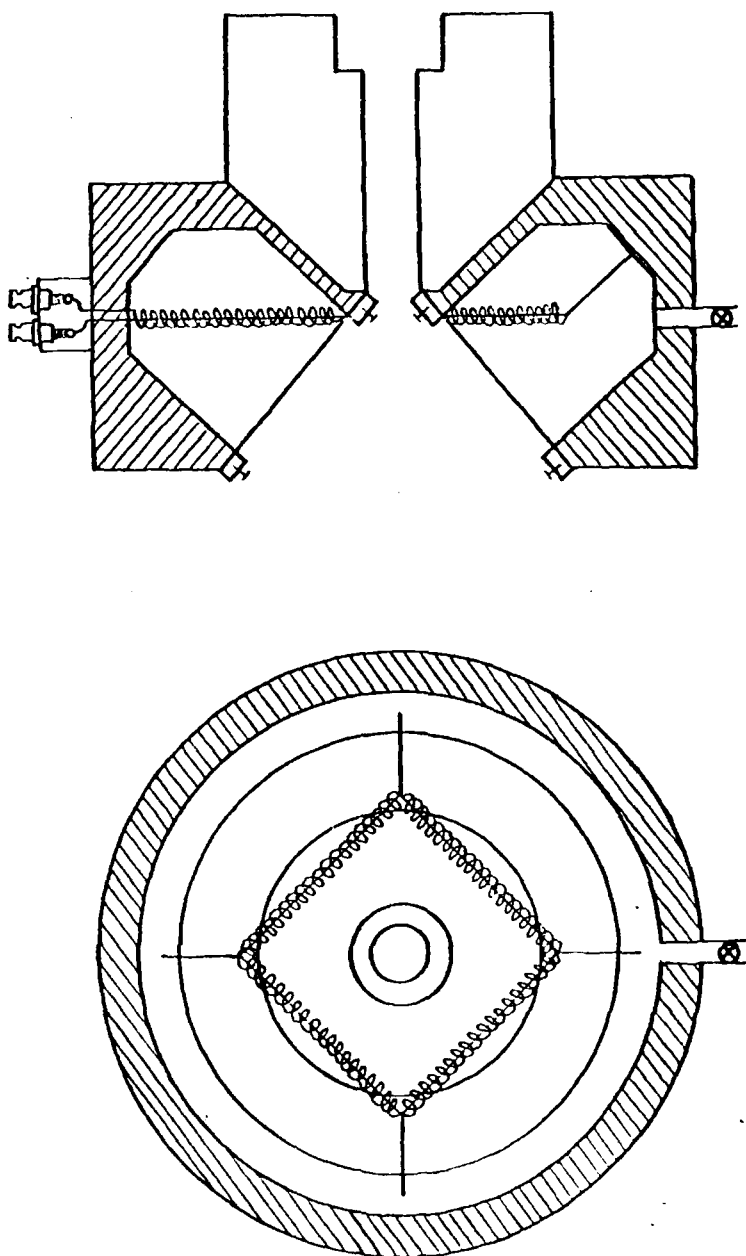


Figura 6.- Contador para la detección de rayos X.

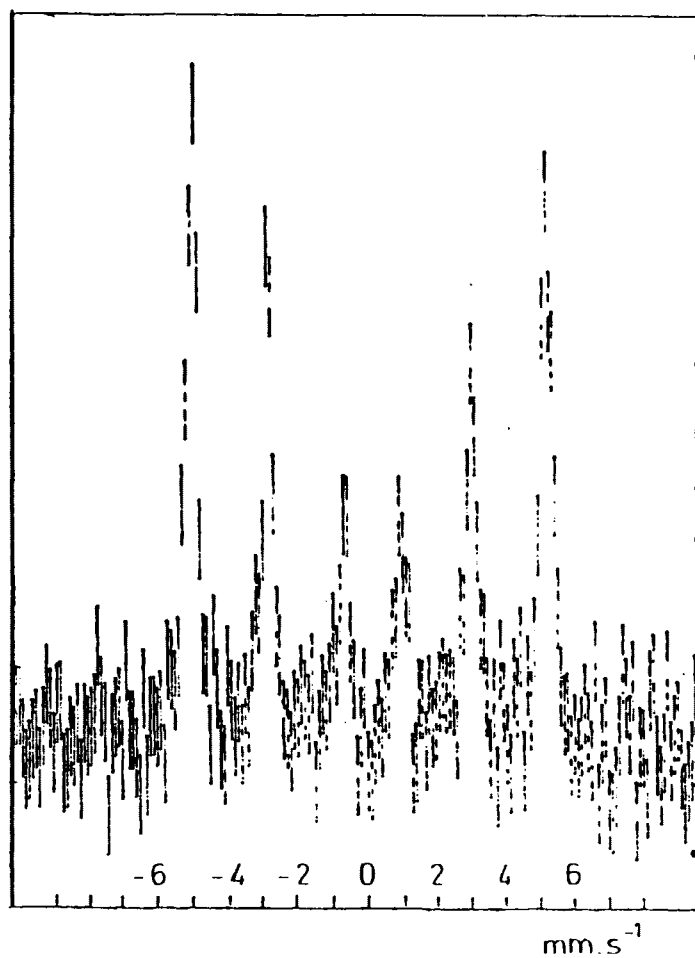


Figura 7.- Espectro Mössbauer de una muestra de Fe  
sin corroer detectando rayos X



Para determinar las condiciones óptimas de conteo, se efectuaron varias pruebas variando el voltaje aplicado, y comparando en cada caso los espectros que se obtienen con la fuente en movimiento y en reposo. El voltaje al que se obtenían mayores diferencias entre ambos espectros, que resultó ser de 2100 voltios, se eligió como voltaje de trabajo.

Con estas condiciones se han obtenido espectros como el de la figura 7.

Debido a que la ventana de mylar permite la difusión de oxígeno, aunque en muy pequeña cantidad, se hizo necesario el vaciado y posterior relleno del contador una vez al año, aproximadamente.

### 2.3.3. Criostato

Ante la conveniencia de realizar espectros Mössbauer a diferentes temperaturas, que permitieran una mejor identificación de compuestos, se construyó en los talleres del Instituto "Rocasolano" un criostato cuyo esquema aparece en la figura 8.

Dicho criostato consta de dos ollas de acero inoxidable de diferente tamaño ensambladas concéntricamente, entre las cuales se hace vacío. La olla interior de unos 3 l de capacidad lleva en su parte superior una abertura que permite en llenado con nitrógeno líquido, y a su base se adosa una lámina rectangular de Cu que actúa como portamuestras. Dicha lámina va alojada en la cámara a vacío, dentro de un compartimento cilíndrico, prolongación de la olla externa. A la altura que se va a colocar la muestra, este cilindro externo lleva sendas ventanas de mylar opuestas y paralelas para permitir el paso de la radiación a través de la muestra.

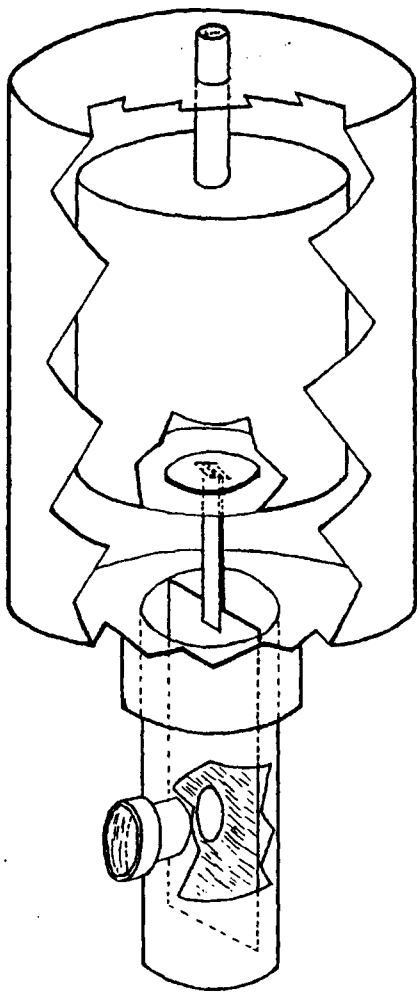


Figura 8.- Criostato

El espacio entre las dos ollas va conectado a un sistema de vacío que permite mantener un vacío del orden del  $8 \times 10^{-5}$  torr, gracias al cual se consigue mantener el nitrógeno líquido de la olla interna, al menos durante 12 horas.

#### 2.4. PUESTA A PUNTO DEL ESPECTROGRAFO

La puesta a punto del espectrógrafo lleva consigo, por un lado la selección de las condiciones óptimas de conteo y por otro el reglaje del generador de ondas y del vibrador para conseguir el adecuado movimiento de éste.

Las condiciones de conteo se elegirán buscando una buena resolución entre los picos del espectro, de modo que se pueda seleccionar fácilmente el que nos interese, y tratando de conseguir una relación señal/ruido alta.

El espectro del  $^{57}\text{Co}$  consta de tres picos, uno correspondiente a la emisión de rayos X de 6,6 Kev y los otros dos a emisiones de 14,4 y 136,3 Kev. De estos picos interesa separar el de 14,4 Kev, para lo cual se jugará con la ganancia y constante de tiempo del amplificador y con el voltaje del contador, observándose las variaciones en la pantalla del analizador multicanal. Una vez obtenido un espectro con buena resolución se acotará el pico de interés mediante los umbrales de discriminación del analizador monocanal que lleva incorporado el multicanal.

Por otra parte se ajusta el generador de ondas con el fin de conseguir una onda de doble rampa simétrica que sea perfectamente reproducible y de gran linealidad. Para ello se regulan unos potenciometros que mezclan las señales parabólica, triangular y cuadrada en las

cantidades más idóneas para dar la doble rampa simétrica, controlandose esta última en la pantalla de un osciloscopio.

Finalmente, se comprueba todo el sistema haciendo un calibrado con un patrón conocido. Como patrones se han utilizado hierro natural, hierro enriquecido en  $^{57}\text{Fe}$  o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Además, se comprueba el sentido de velocidades Doppler haciendo un calibrado con nitroprusiato sódico. En nuestro caso dicho sentido es con las velocidades negativas a la izquierda del espectro.

## 2.5 TRATAMIENTO DE DATOS

El resultado final de un espectro experimental es una serie de números que indican las cuentas acumuladas en cada uno de los canales del analizador multicanal.

Por tratarse de una medida radiactiva estos datos vienen afectados por un error normalmente definido por su desviación estandar.

Además la vibración de la fuente, aunque de pequeña amplitud, produce deformaciones en el espectro debidas a la variación del ángulo sólido que se produce en estas vibraciones.

Y por último, si la fuente no vibra exactamente en la dirección fuente-contador sino ligeramente desplazada lateralmente, se produce un aumento o disminución progresivo del número de cuentas acumuladas desde el canal de comienzo hasta el de final de barrido.

Todas estas alteraciones, unidas al hecho de que en muchos casos las bandas de absorción de los diferentes compuestos de una mezcla

se solapan y es necesario resolverlas para determinar su posición, hace aconsejable el tratamiento de los datos del espectro mediante un ordenador.

Para efectuar este tratamiento de datos se dispone de un programa de ajuste por mínimos cuadrados a una suma de curvas lorentzianas, facilitado por A.J. Stone (86) y que fue preciso modificar con objeto de adaptarlo al ordenador Univac 1108 del centro de Proceso de datos del Ministerio de Educación y Ciencia.

Al programa se le suministran junto con los datos el espectro experimental la posición, anchura y área aproximadas, de los diferentes picos del espectro y el valor de la línea base. Con estos datos el programa ajusta el espectro experimental a una suma de curvas lorentzianas montadas sobre una línea base sinusoidal y oblicua (compensando los errores introducidos por el cambio de geometría de la fuente durante el vibrado). En el programa se prevee la introducción de una serie de restricciones que facilitan el ajuste. Estas restricciones pueden ser, bien el fijar unos determinados parámetros o el mantener durante todo el ajuste, relaciones matemáticas entre los mismos.

El ajuste se puede efectuar en varias etapas consecutivas en cada una de las cuales se pueden imponer unas restricciones diferentes. La primera etapa tomará como datos de partida (línea base, posiciones, anchuras y áreas de picos) los de entrada del programa y con ellos y las restricciones impuestas obtendrá unos nuevos parámetros. Las siguientes etapas del ajuste tomarán como datos de partida los resultados del ajuste de la etapa anterior y con ellos se obtendrán unos nuevos parámetros que servirán como datos de entrada para la etapa siguiente.

En general, y para facilitar el ajuste en las primeras etapas

se imponen muchas restricciones que se van suprimiendo en las etapas posteriores. Por ejemplo, en espectros con varios picos, correspondientes a diferentes compuestos, se suelen imponer, inicialmente, restricciones como hacer que las anchuras y las áreas de los picos que corresponden a una misma especie sean iguales; en etapas posteriores se puede imponer que sólo sean iguales las anchuras dejando libres las áreas, y en una etapa final no imponer restricciones.

Los resultados de cada etapa de ajuste salen en forma de tabla indicando la línea base con su componente sinusoidal y su deriva y las posiciones, anchuras y áreas de cada uno de los picos, cada uno con su correspondiente desviación estandar. Asimismo, aparece el valor de  $\chi^2$ , una lista de los puntos que se desvian significativamente de la curva y un gráfico en el que se representan las desviaciones de cada canal, lo que permite comprobar fácilmente la bondad del ajuste.

Para ajustar espectros magnéticos se dispone de una versión modificada del programa que ajusta los picos tratándolos como un sextete producido por interacciones magnéticas y deformado por interacciones cuadrupolares. Lleva incluidas restricciones, como el mantener iguales las anchuras de los picos de cada sextete, que reflejan la realidad física del sistema. Los datos de entrada son además de los parámetros de la línea base, la posición del centro de cada sextete, la anchura de sus picos, el área (suma de las áreas de todos los picos del sextete), el valor del campo magnético y el de la interacción cuadrupolar. Con estos datos y de forma análoga a como se ha expuesto antes se efectúa el ajuste saliendo los datos en una tabla similar al caso anterior.

El programa venía equipado, además con una subrutina para la representación gráfica del espectro en un "plotter"; pero el ordenador

utilizado no poseía "plotter" por lo que hubo que buscar otro método de representación. Para ello se utilizó un ordenador DCC modelo T-116-E del Instituto de Catálisis, equipado con una lectora óptica de cinta perforada y un "plotter" digital H-P 7044-A. El programa, escrito en BASIC, lee de cinta perforada el espectro experimental y dibuja los puntos con sus desviaciones estandar; los parámetros ajustados se meten manualmente y con ellos el programa calcula y representa las lorentzianas individuales y la envolvente suma de todas ellas, que es la función que se ajusta al espectro.

Todos los espectros presentados en este trabajo han sido ajustados y representados con los programas descritos.

### III. MATERIALES Y METODOS



### III. MATERIALES Y METODOS

#### 3.1. MUESTRAS DE HIERRO

Las muestras utilizadas son discos de hierro comercialmente puro, de 25 mm de diámetro, y 1 mm de espesor. Este hierro, suministrado por la casa COMECA (St. Cyril' Ecole, Francia) en planchas de 2000 x 1000 x 1 mm, tiene como límite máximo de impurezas: 0,15% de Cu y 0,1% de C + P + Mn + Si.

Para obtener una superficie lisa en las muestras, fue necesario someter las planchas a un pulido mecánico, una vez eliminada la grasa protectora que las cubría y cortadas a un tamaño que permitiera su fácil manejo (100 x 500 mm). Finalmente las planchas pulidas se cortaron mediante un troquel obteniéndose los discos de las dimensiones antes mencionadas.

#### 3.2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Antes de someter las muestras de hierro a la atmósfera corrosiva, es preciso eliminar de su superficie todo resto de grasa o suciedad ya que su presencia alteraría el proceso corrosivo.

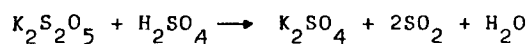
La limpieza de las muestras se realiza sumergiéndolas, primero en agua destilada, a continuación en benceno y finalmente en acetona, teniendo la precaución de no tocarlas en ningún momento ya que se volverían a ensuciar. Una vez secas, las muestras quedan listas para introducir las en la atmósfera corrosiva.

#### 3.3. PREPARACION DE LA ATMOSFERA CORROSIVA

La atmósfera a la que se van a someter las muestras se pre-

para de modo que su humedad relativa sea superior a la llamada humedad crítica del  $\text{SO}_2$ . Por otra parte, la concentración de  $\text{SO}_2$  en dicha atmósfera va a ser mucho mayor que la atmosférica con el fin de acelerar el proceso corrosivo.

Para conseguir una atmósfera de las características anteriores (13), se añade una disolución de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  sobre otra de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , generándose el  $\text{SO}_2$  según la reacción:



Variando las concentraciones de las disoluciones de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se obtienen diferentes concentraciones de  $\text{SO}_2$  y humedades relativas.

Como atmósfera estándar se consideró la obtenida al añadir 0.1 ml de disolución de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  0.06M por cada mililitro de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.5M. La humedad relativa y concentración de  $\text{SO}_2$  correspondientes a esta atmósfera son del 91% y 0.22% respectivamente.

Así mismo se prepararon tres atmósferas con concentraciones de  $\text{SO}_2$  de, aproximadamente, la cuarta parte, la mitad, el doble y el triple de la estándar. Para ello se utilizaron disoluciones de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  0.015 M, 0.03 M, 0.12 M y 0.18 M respectivamente, en lugar de la estándar, 0.06 M.

También se varió la humedad relativa, preparándose atmósferas con el 80% y 98% de humedad. Las concentraciones de las disoluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  empleadas, 3.75 M y 0.9 M, se calcularon a partir de la gráfica de la figura 9 en que se han representado las humedades relativas de las atmósferas en equilibrio con disoluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de dife-

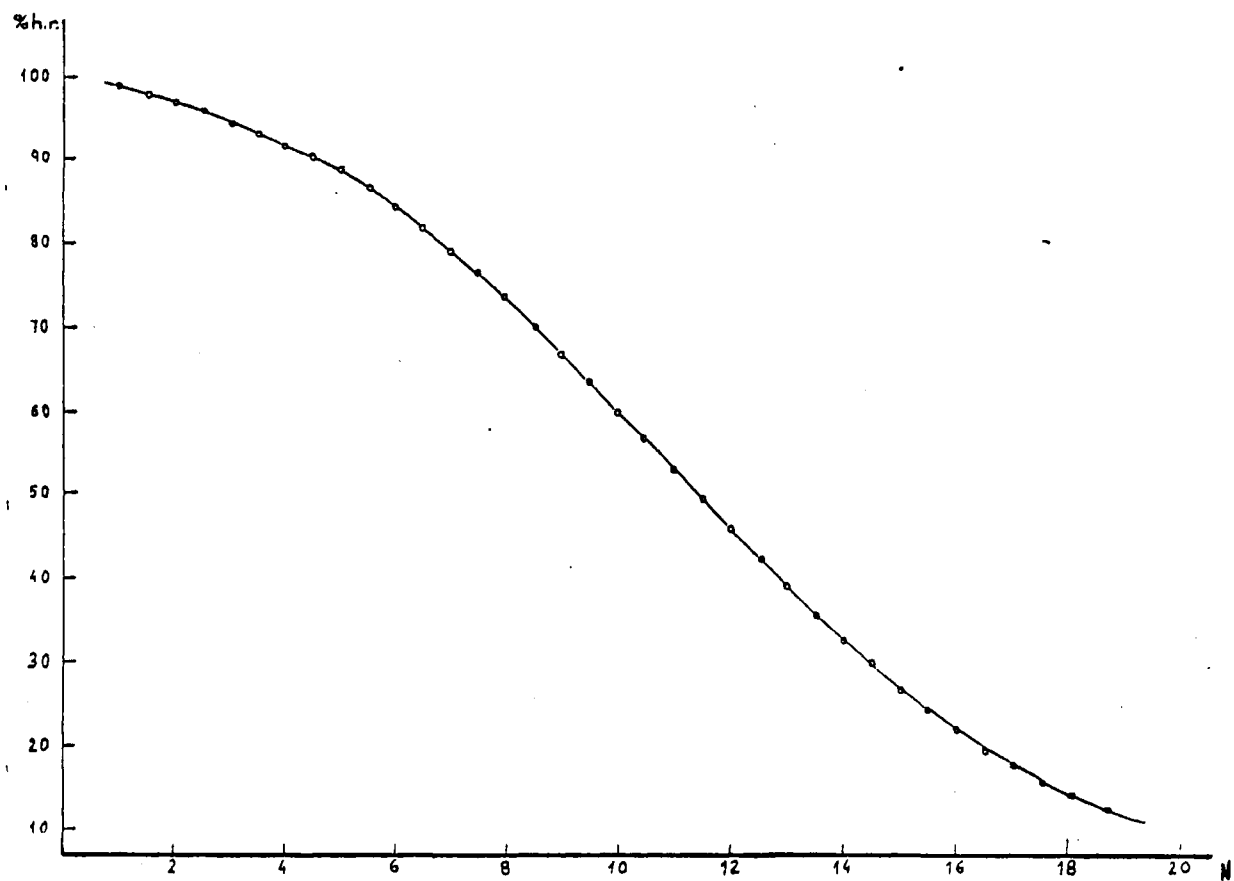


Figura 9.- Humedades relativas de las atmósferas en equilibrio con disoluciones de  $H_2SO_4$  de diferentes concentraciones.

rentes concentraciones (87)

### 3.4. REACTORES

La reacción de corrosión se llevó a cabo en desecadores de, aproximadamente, seis litros de capacidad. En la parte inferior del de secador se ponía una mezcla de disoluciones de  $K_2S_2O_5$  y  $H_2SO_4$  que contenía 500 ml de disolución de  $H_2SO_4$  y 50 ml de disolución de  $K_2S_2O_5$ .

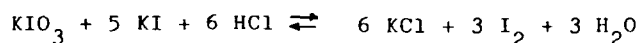
Sobre la placa del desecador, que no debía ser metálica para evitar interacciones con las muestras, se colocaron los discos de hierro y se selló el sistema con grasa de vacío. Al ser los desecadores de vidrio se pudo seguir, desde el exterior, la evolución del aspecto de las muestras desde los primeros momentos.

### 3.5. DETERMINACION DEL CONTENIDO DE $SO_2$

Para determinar el contenido de  $SO_2$  de las diferentes atmósferas se utilizó un analizador de azufre LECO, cuyo principio de funcionamiento es una valoración yodimétrica del  $SO_2$  producido por combustión de una muestra que contenga azufre.

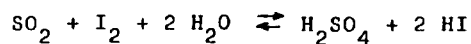
El  $SO_2$  formado, se lleva arrastrado por una corriente de oxígeno a un valorador que contiene una disolución de  $I_2$ , almidón y KI.

El  $I_2$  se obtiene mediante la adición de una disolución  $KIO_3$  a otra de KI en medio HCl:



Al llegar al valorador el  $SO_2$ , procedente de la muestra, reac

ciona con el  $I_2$  según la reacción:



Conforme se consume el yodo se decolora la disolución de almidón. Y para recuperar el color inicial se añade una disolución de  $KIO_3$  gastado nos permitirá calcular la cantidad de  $SO_2$  que ha llegado al valorador.

Esta valoración se realiza de forma automática gracias a una célula fotoeléctrica que lleva incorporado el analizador, que abre o cierra el paso de disolución de  $KIO_3$  al valorador según sea el color de la disolución de almidón allí presente.

En nuestro caso no era necesario ningún proceso de combustión de la muestra puesto que lo que teníamos era  $SO_2$ . Debido a esto se introdujo una pequeña modificación en el sistema, consistente en conectar el tomamuestras que contenía la atmósfera a analizar, por un lado al valorador y por otro a un gas de arrastre, que fue oxígeno.

Los tomamuestras empleados fueron de los que se utilizan normalmente en cromatografía de gases, y se llenaron con la atmósfera corrosiva a una presión de unos 550 mm de Hg, a través de una línea de vacío.

Debido a la imposibilidad de conectar los desecadores a la línea de vacío, se reprodujeron las diferentes atmósferas en reactores de 450 ml en los que se mezclaban 35 ml de disolución de  $H_2SO_4$  con 3.5 ml de disolución de  $K_2S_2O_5$ , de las diferentes concentraciones.

Los reactores constan de dos partes que se unen por un cono

esmerilado, y la parte superior va provista de una llave sin grasa y una rótula que permite la conexión a la línea de vacío.

En las distintas atmósferas analizadas no se observó una variación de la concentración de  $\text{SO}_2$  con el tiempo.

En la tabla 4 se resumen las concentraciones de  $\text{SO}_2$  obtenidas para los diferentes tipos de atmósferas.

TABLA IV

Concentraciones de  $\text{SO}_2$  de las distintas atmósferas utilizadas

$\left[ \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \right]_{\text{disol.}}$ /M	$\left[ \text{SO}_2 \right]_{\text{gas}}$ /% v/v
0,18	0,68
0,12	0,45
0,06	0,22
0,03	0,11
0,015	0,05

### 3.6. SINTESIS DE POSIBLES PRODUCTOS DE CORROSION

Del ajuste de los primeros espectros Mössbauer de los productos de corrosión se obtuvieron unos parámetros que no correspondían a ninguno de los compuestos de hierro cuyos espectros aparecían descritos en la bibliografía. Por ello se prepararon una serie de sulfatos de Fe (II) y de Fe (III) y los llamados "herrumbres verdes", con ánimo de obtener sus respectivos espectros Mössbauer.

Así mismo, se prepararon varios óxidos de hierro, que aunque ya habían sido ampliamente estudiados nos podrían servir como patrones.

### 3.6.1. Sulfatos ácidos de Fe (II)

Estos compuestos son sulfatos ferrosos que han sustituido parte de sus moléculas de agua de hidratación por ácido sulfúrico, y fueron estudiados por Kenrich (88) quien los preparó mediante adición de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  sobre  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Variando las proporciones relativas de ambos se obtenían los diferentes sulfatos ácidos. En nuestro caso el método de síntesis ha sido el mismo.

En la tabla V se indican las cantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  utilizados para la síntesis de cada uno de los compuestos.

TABLA V

Cantidades de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  empleadas para la preparación de los sulfatos ácidos de Fe (II)

Compuesto	gr $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ml $\text{H}_2\text{SO}_4$	ml $\text{H}_2\text{O}$
$\text{FeSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$	7.5	460	-
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	30	200	-
$2 \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	85	200	-
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60	120	80
$\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	56	14	30

Por la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se borboteó nitrógeno para desplazar el oxígeno disuelto y evitar la oxidación del Fe(II). Al añadir el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  sobre el sulfúrico se formó un precipitado blanco y de as

pecto granulado, tanto más granulado cuanto mayor era la relación  $H_2SO_4/FeSO_4$ . A las 24 horas de su preparación se filtró el precipitado sobre placa filtrante.

Los compuestos así obtenidos se guardaron en recipientes de vidrio herméticamente cerrados, ya que el acceso de aire a los mismos provocaba su transformación.

Posteriormente se procedió a la identificación de los compuestos preparados, y como los únicos datos de que se disponía era su composición química se efectuó un análisis cuantitativo de sulfatos y de hierro. Para realizar estos análisis se disolvieron 250 mg de cada uno de los sulfatos ácidos en 100 ml de agua destilada. La pesada de estos sulfatos se realizó en pesasustancias sellados con grasa de vacío.

#### 3.6.1.1. Determinación de sulfatos

Inicialmente se intentó la valoración con perclorato de bario y torina como indicador (89), pero en pruebas realizadas con una disolución de sulfato ferroso de concentración conocida no se obtuvo una buena reproducibilidad en los resultados, fundamentalmente debida a no observarse un punto de viraje claro. Por ello el método fue desechado.

El método que se utilizó fue una valoración con  $Pb(NO_3)_2$  en medio acuo-acetónico utilizándose ditizona como indicador (90). Debido a la posible interferencia de los cationes de hierro fue preciso pasar la disolución de sulfatos a través de una columna de intercambio iónico. La resina utilizada en nuestro caso fue de número I de la casa Merck para cationes fuertemente ácidos. Por la resina se pasaron alícuotas de 20 ml de la disolución inicial de sulfatos que se lleva-



ron a 50 ml con las aguas de lavado de la resina. De esta última disolución se tomaron muestras de 5 ml y se valoraron con  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $5 \cdot 10^{-3}$  M, obteniéndose una buena reproducibilidad de los resultados.

#### 3.6.1.2. Determinación de hierro

El hierro, se determinó por espectrometría de absorción atómica, utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer modelo 360. Las condiciones de trabajo seleccionadas fueron:

- longitud de onda: 248.3 nm
- rendija: 0.2 nm
- lámpara de cátodo hueco para el hierro
- llama: aire-acetileno con flujo de aire doble que de acetileno.

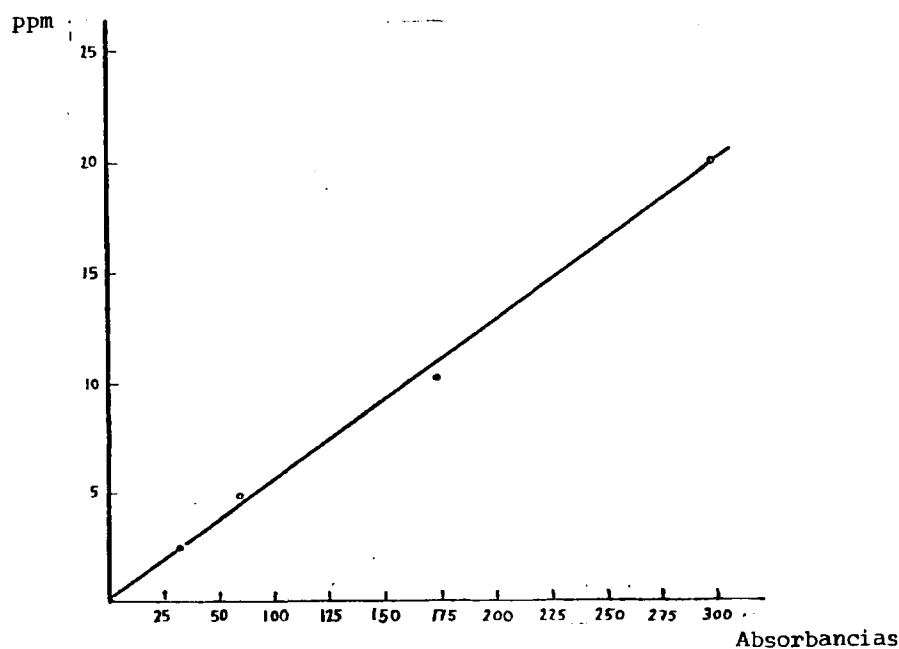


Figura 10.- Recta de calibrado para el análisis de Fe por absorción atómica.

Los estándares empleados para obtener la curva de calibrado (figura 10) se prepararon por dilución de una disolución patrón, suministrada por la casa Perkin-Elmer, que contenía 1000 p.p.m. Se prepararon estándares con 25, 20, 10, 5, 2.5 y 1.25 p.p.m.

Para la medida de las muestras fue necesario diluir la disolución inicial, que contenía 250 mg de sulfato ácido en 100 ml de agua. Se hicieron diluciones 1:20, 1:40 y 1:100.

En la tabla VI se han resumido los resultados de los análisis de hierro y sulfatos así como la relación moles de  $\text{SO}_4^{2-}$ /moles de Fe para cada uno de los compuestos estudiados y las fórmulas propuestas por Kenrich para cada uno de ellos.

TABLA VI

Resultados de los análisis de hierro y sulfatos en los sulfatos ácidos de Fe (II)

mg. $\text{SO}_4^{2-}$	mg. Fe	moles $\text{SO}_4^{2-}$ /moles Fe	Formula propuesta por Kenrich
162	24	3.94	$\text{Fe SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$
152	43	2.04	$\text{Fe SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$
132	49	1.57	$2 \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
125	74	0.98	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
143	81	1.03	$\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Una vez identificados los compuestos, se procedió a la obtención de sus espectros Mössbauer.

### 3.6.1.3. Espectros Mössbauer de los sulfatos ácidos

Estos espectros se obtuvieron en la modalidad de transmisión

Para ello las muestras se introdujeron en portamuestras de teflón en vez de los convencionales de plexiglas, ya que los compuestos atacaban a este último. La utilización de los portamuestras de teflón tenían el inconveniente de que el cierre de los mismos no era totalmente hermético y por lo tanto había acceso de aire a las muestras.

Los sulfatos ácidos son compuestos higroscópicos, y la exposición de los mismos al aire, aún en cortos espacios de tiempo (dos o tres horas) se traduce en incrementos de peso sustanciales, de las muestras.

Todo ello nos indujo a realizar un estudio de la variación de peso de las distintas muestras intentando correlacionarla con la modificación de los espectros.

.-  $\text{FeSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ : Este compuesto, cuando no había estado en contacto con el aire, presentaba un espectro Mössbauer con un único doblete de parámetros:

$$\begin{array}{l} \Delta = 2.88 \pm 0,02 \text{ mm.s}^{-1} \\ \delta = 1.26 \pm 0,02 \text{ mm.s}^{-1} \end{array} \quad \text{A}$$

Cuando había un pequeño acceso de aire a la muestra, estando ésta dentro del portamuestras, se observaba un paulatino aumento de peso, al mismo tiempo que en el espectro Mössbauer aparecía un segundo doblete, cuya intensidad aumentaba a expensas del inicial, y cuyos parámetros eran:

$$\begin{array}{l} \Delta = 1.48 \pm 0,02 \text{ mm.s}^{-1} \\ \delta = 1.29 \pm 0,02 \text{ mm.s}^{-1} \end{array} \quad \text{B}$$

La muestra continuaba ganando peso, y el doblete inicial llegaba a desaparecer, apareciendo en su lugar otro, que aumentaba con el

tiempo a la vez que disminuía el de  $\Delta = 1.48 \text{ mm.s}^{-1}$ , de modo que al final quedaba como único doblete. Sus parámetros eran:

$$\begin{aligned} \Delta &= 2.69 \pm 0.04 \text{ mm.s}^{-1} \\ C \quad \delta &= 1.23 \pm 0.04 \text{ mm.s}^{-1} \end{aligned}$$

Al intentar correlacionar esta variación de los espectros con la ganancia de peso, se comprobó que a partir del 12.5% de ganancia y hasta el 31.4% en el espectro Mössbauer aparecían dos dobletes. Mientras que a partir de una ganancia de peso del 42% se obtenía el espectro final, con único doblete.

.-  $\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ : Este compuesto cuyo espectro inicial constaba de dos dobletes de parámetros:

$$\begin{aligned} \Delta &= 2.87 \pm 0.02 \text{ mm.s}^{-1} \\ A \quad \delta &= 1.27 \pm 0.02 \text{ mm.s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta &= 1.47 \pm 0.02 \text{ mm.s}^{-1} \\ B \quad \delta &= 1.31 \pm 0.02 \text{ mm.s}^{-1} \end{aligned}$$

Al entrar en contacto con el aire, aumentaba de peso, y se transformaba de forma análoga a como lo hacía el  $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ , es decir disminuyendo la intensidad del doblete de mayor  $\Delta$  hasta desaparecer, y apareciendo posteriormente el doblete de parámetros:

$$\begin{aligned} \Delta &= 2.71 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1} \\ C \quad \delta &= 1.26 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1} \end{aligned}$$

que aumentaba progresivamente de intensidad hasta quedar como único doblete en el estado final.

La correlación de la ganancia de peso con los espectros nos

indica que hasta el 10% de ganancia aparecen los dos dobletes iniciales, entre el 10 y el 26% de ganancia se obtiene el espectro intermedio también con dos dobletes, y por encima del 26% aparece el espectro final, con un único doblete.

.-  $2 \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Cuando se obtiene el espectro del compuesto recién preparado, de modo que su contacto con el aire ha sido prácticamente nulo, se observa la presencia de dos dobletes con:

$$\begin{array}{l} \Delta = 2.69 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1} \\ \delta = 1.26 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1} \\ \text{C} \\ \Delta = 1.46 \pm 0.02 \text{ mm.s}^{-1} \\ \delta = 1.31 \pm 0.02 \text{ mm.s}^{-1} \\ \text{B} \end{array}$$

La evolución del espectro en este compuesto, es análoga a los mencionados anteriormente, llegándose al mismo estado final.

Por lo que se refiere a la variación de peso, se observa la presencia de los dos dobletes iniciales hasta que la ganancia de peso es del 30%, obteniéndose a partir de entonces el espectro final.

.-  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Este compuesto presenta un único doblete cuyos parámetros:

$$\begin{array}{l} \Delta = 2.68 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1} \\ \delta = 1.25 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1} \\ \text{C} \end{array}$$

coinciden con los del compuesto que se obtiene como producto final en todos los sulfatos ácidos antes mencionados.

Además en este compuesto no se observa una ganancia de peso apreciable.

.-  $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ : Este compuesto se comprobó que tenía unos parámetros Mössbauer que coincidían con los de la bibliografía, y que además no sufría una ganancia de peso apreciable.

De todo lo anteriormente expuesto, podemos deducir que los sulfatos ácidos de Fe (II) son compuestos muy higroscópicos que en contacto con el aire, aumentan de peso por absorción de agua y se transforman en otros compuestos con el  $\text{Fe}^{2+}$  en un entorno químico diferente al de partida.

Si comparamos los parámetros Mössbauer de todos los sulfatos estudiados, observamos que todos ellos se transforman, por efecto de la humedad del aire en  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Esta transformación se realiza pasando por una serie de sulfatos intermedios que poseen relaciones  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$  cada vez más bajas. En la tabla VII se han resumido los parámetros Mössbauer de los diferentes sulfatos ferrosos, y en las figuras 11 y 12 se presentan los espectros del  $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$  en diferentes momentos de su transformación, que según sus parámetros Mössbauer debe corresponder a la secuencia:



Los restantes compuestos siguen esta misma secuencia, pero comenzándola en alguna de las fases intermedias.

Por otra parte se observó que al someter una muestra de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a una atmósfera de elevada humedad relativa, 98%, se transforma en  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Por lo tanto para altas humedades la secuencia anterior se podría completar con:



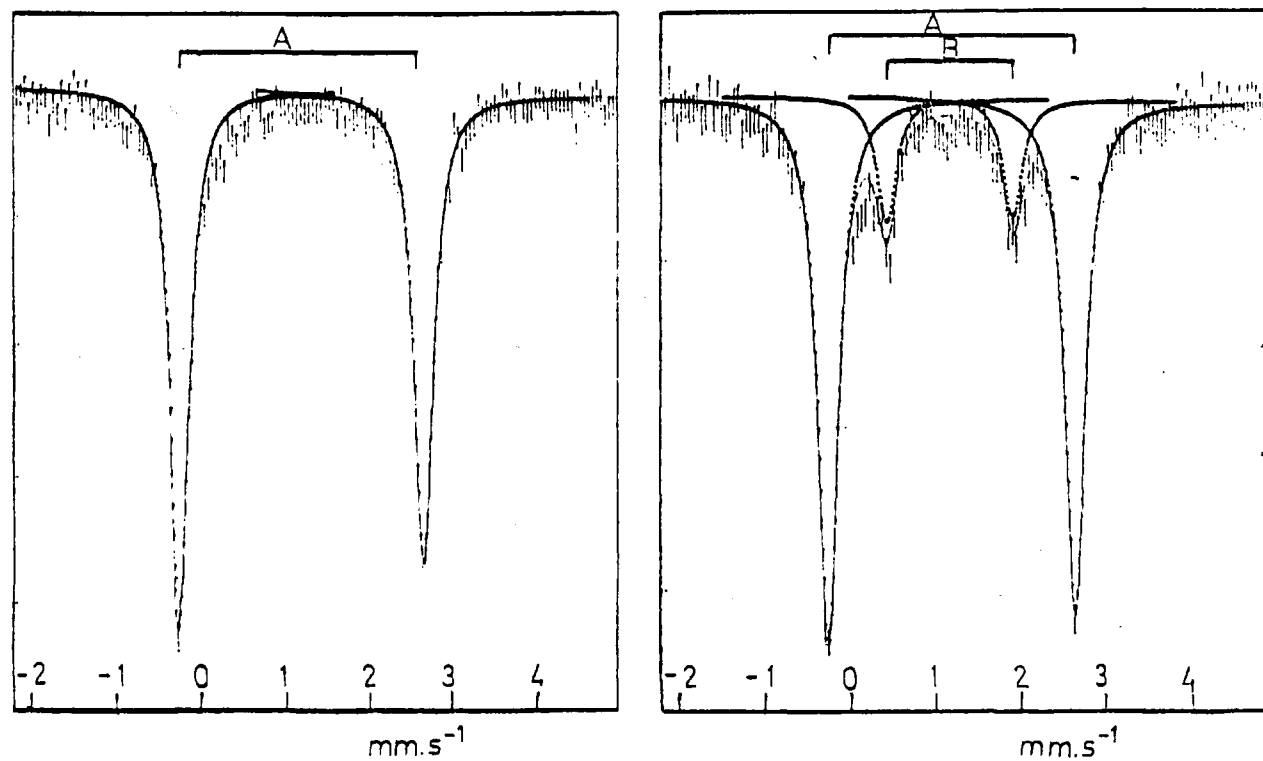


Figura 11.- Espectros Mössbauer del  $\text{FeSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ . Izda. inicial. Dcha. a las 24 horas (ganancia de peso del 12.5%).

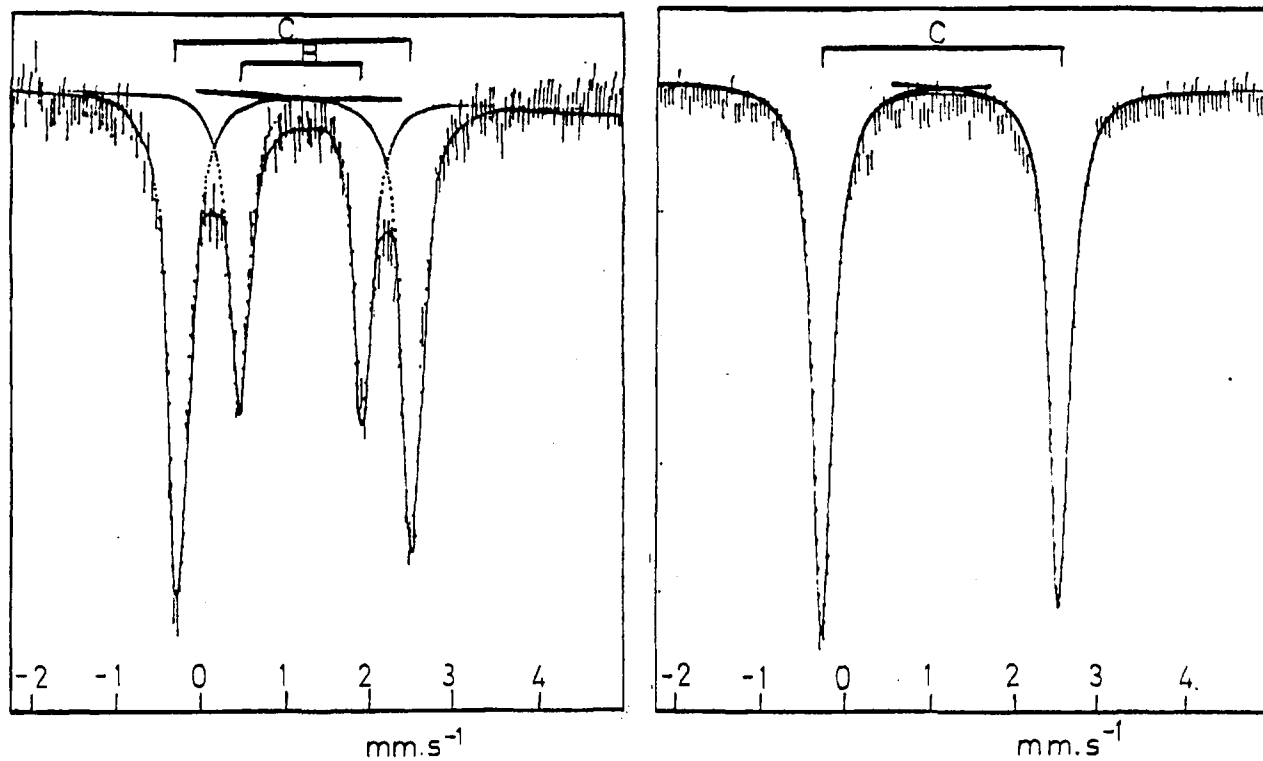


Figura 12.- Espectros Mössbauer del  $\text{FeSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ . Izda, a los tres días (ganancia de peso del 30.5%). Dcha, a los cuatro días (ganancia de peso del 42%).



TABLA VII  
Parámetros Mössbauer de los sulfatos ferrosos

Compuesto	T (°K)	$\Delta(\text{mm s}^{-1})$	$\delta(\text{mm s}^{-1})$	Referencia
$\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$	298	$2.88 \pm 0.02$	$1.26 \pm 0.02$	este trabajo
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	298	$2.88 \pm 0.02$	$1.27 \pm 0.02$	"
		$1.47 \pm 0.02$	$1.31 \pm 0.02$	
$2\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	298	$1.46 \pm 0.02$	$1.31 \pm 0.02$	"
		$2.69 \pm 0.02$	$1.26 \pm 0.02$	
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ "	298	$2.68 \pm 0.02$	$1.25 \pm 0.02$	"
	298	2.688	1.258	
$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	298	3.1		(92)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	298	3.204	1.26	(93)

\* los desplazamientos isoméricos están referidos a Fe metálicos.

### 3.6.2. Sulfatos básicos de Fe(III)

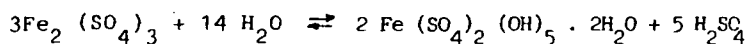
Tal como se ha expuesto anteriormente, en diferentes estudios de corrosión atmosférica del hierro se intuye la presencia de algún sulfato básico entre los productos de corrosión.

En la bibliografía hay estudiados varios sulfatos básicos (94-99), tres de los cuales han sido preparados por nosotros con objeto de obtener sus espectros Mössbauer y tratar de identificar alguno de los productos de corrosión.

A continuación se describen los métodos de preparación e identificación de dichos sulfatos básicos, así como sus espectros Mössbauer. Los parámetros Mössbauer de estos sulfatos férricos se encuentran resumidos en la tabla X.

#### 3.6.2.1. $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Este compuesto, inicialmente estudiado por Ponsjak y Merwin (94), se puede obtener por descomposición térmica del sulfato férrico de acuerdo con la ecuación:



La síntesis se efectuó calentando a  $150^\circ\text{C}$ , en un tubo pirex cerrado, y durante 24 horas una disolución acuosa de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  al 20%. El compuesto formado, de color amarillo claro, se separa por filtración, se lava con etanol y se seca al aire.

El compuesto se identificó por difracción de rayos X. La radiación utilizada fue la  $\text{K}\alpha_1$  del cobalto con filtro de hierro. En la tabla VIII se puede comprobar la coincidencia de los espaciados obtenidos con los valores dados

TABLA VIII

Difractograma de Rayos X del  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Línea	$2\theta$	$d_{\text{observada}}$	$d_{\text{referencia}}$
1	17.25	5.95	6.00
2	18.20	5.65	5.70
3	20.29	5.08	5.15
4	28.20	3.66	3.69
5	29.38	3.52	3.54
6	33.23	3.13	3.10
7	33.75	3.06	3.00
8	34.75	2.89	2.84
9	36.82	2.51	2.56
10	41.13	2.30	2.27
11	46.50	1.94	1.99
12	53.60	1.98	1.935
13	55.18	1.93	1.890
14	56.55	1.88	1.840
15	58.22	1.84	1.780
16	58.40	1.83	1.745
17	66.50	1.63	1.631
18	70.90	1.589	1.595
19	71.10	1.575	1.570
20	73.28	1.539	1.545
21	73.50	1.494	1.503

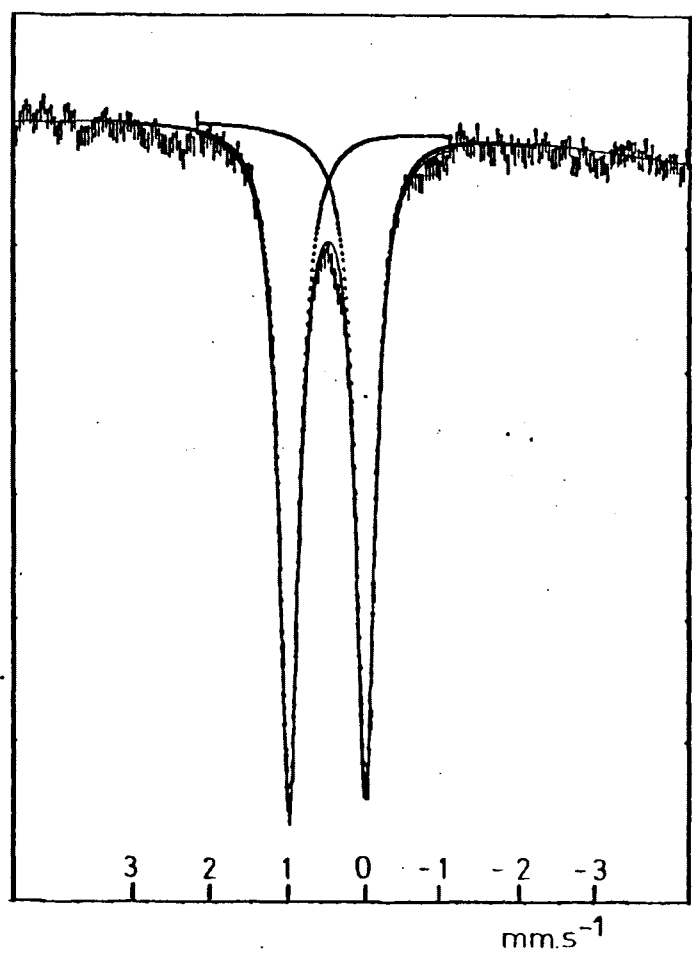


Figura 13.- Espectro Mössbauer del  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

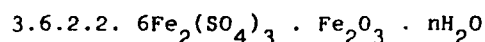
en la bibliografía (95) que hemos considerado como de referencia.

Una vez identificado el compuesto, se obtuvo su espectro Mössbauer. Dicho espectro, consta de un único doblete, (figura 13), cuyos parámetros son:

$$\begin{aligned}\Delta &= 0.97 \pm 0.04 \text{ mm.s}^{-1} \\ \delta &= 0.46 \pm 0.04 \text{ mm.s}^{-1}\end{aligned}$$

La existencia de un único doblete nos indica que todas las posiciones de hierro son equivalentes, y además no existe ninguna impureza de Fe en dicho compuesto.

Por otra parte, de los valores de los parámetros Mössbauer se deduce que todo el hierro está como  $\text{Fe}^{3+}$  y se puede suponer un número de coordinación de 6.



Este sulfato se preparó, según Walter-Levy y Quemeneur (96), añadiendo 125 ml de acetona (RIEDEL) a 25 ml de una disolución de  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  al 50%. A los cinco días de efectuada la mezcla de ambas disoluciones, aparece un voluminoso precipitado de color amarillo claro.

Una vez filtrado, se lava el precipitado con acetona, y se deja secar al aire hasta peso constante. El compuesto así preparado, se identifica por difracción de rayos X utilizando una lámpara de Co con filtro de Fe. En la tabla IX se resumen los datos del difractograma junto con los dados en la bibliografía.

En el espectro Mössbauer obtenido a temperatura ambiente en la modalidad de transmisión, aparecen dos dobletes (figura 14) cuyos parámetros son:

TABLA IX

Difractograma de RX del  $6 \text{ Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$

Línea	d <sub>observada</sub>	d <sub>referencia</sub>	I* <sub>observada</sub>
1	18.0	18.30	m.i
2	9.01	9.05	m.i
3	6.85	6.86	s.i
4	5.98	6.02	s.i
5	5.52	5.53	m.i
6	5.34	5.37	s.i
7	4.69	4.71	s.i
8	4.37	4.37	d
9	4.13	4.14	d
10	4.01	4.03	s.i
11	3.55	3.56	m.i
12	3.51	3.52	m.i
13	3.44	3.44	d
14	3.12	3.12	d
15	3.08	3.08	d

I\*: m.i = muy intensa; si = semi-intensa; d = débil

$$\begin{aligned} A \quad \Delta &= 0.77 \pm 0.01 \text{ mm.s}^{-1} \\ \delta &= 0.46 \pm 0.01 \text{ mm.s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 'B \quad \Delta &= 0.39 \pm 0.01 \text{ mm.s}^{-1} \\ \delta &= 0.46 \pm 0.01 \text{ mm.s}^{-1} \end{aligned}$$

La aparición de dos dobletes indica la existencia de átomos de hierro en dos entornos químicos diferentes. Esto podría ser debido a la presencia de alguna impureza; pero en el difractograma de rayos X (97) aparecían exclusivamente las líneas correspondientes al  $6 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  lo que descartaba la existencia de impurezas. Además, ninguno de los dos dobletes coincidían con el del sulfato férrico de partida, como se comprobó al obtener su espectro que tenía un único doblete con parámetros:

$$\begin{aligned} \Delta &= 0.354 \pm 0.004 \text{ mm.s}^{-1} \\ \delta &= 0.513 \pm 0.004 \text{ mm.s}^{-1} \end{aligned}$$

Por lo tanto, se llegó a la conclusión de que en el  $6 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  existían dos posiciones de hierro diferentes, pero ambas correspondientes a  $\text{Fe}^{3+}$  y posiblemente con un número de coordinación de 6.

### 3.6.2.3. $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$

Este compuesto se intentó preparar (99) calentando a  $98^\circ\text{C}$  y durante 21 horas, una disolución 0.09 M de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y 0.013 M de NaOH. El precipitado obtenido, debería ser  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$  con una pequeña impureza de  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El espectro Mössbauer del compuesto preparado mostraba un doblete cuyos parámetros coincidían con los del  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , lo

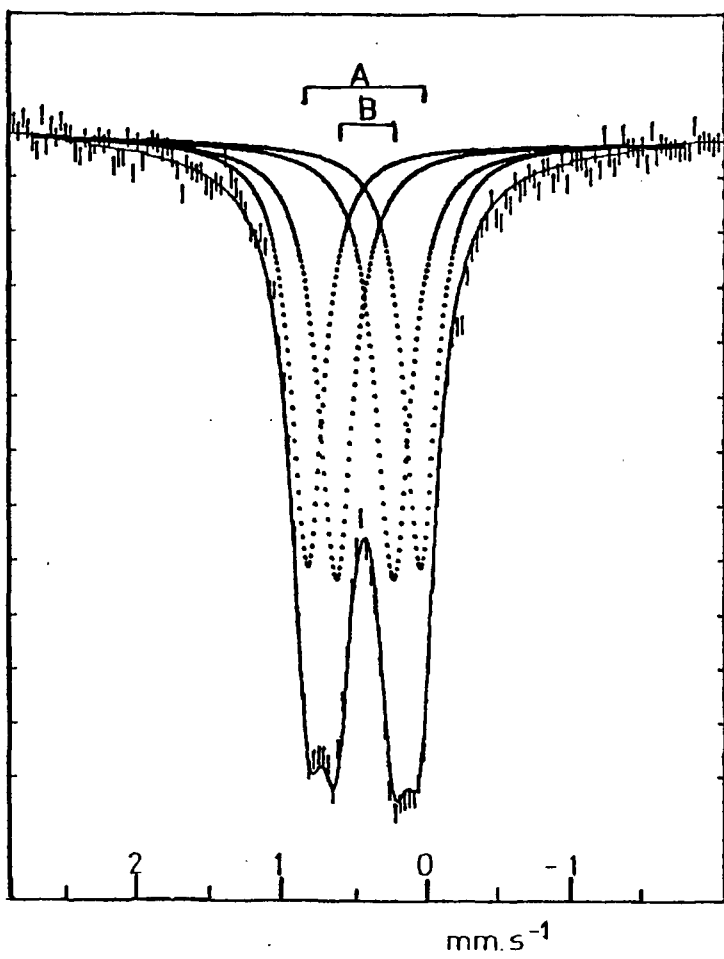


Figura 14.- Espectro Mössbauer del  $6 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



que demostraba la invalidez del método de síntesis.

Por otra parte, Arden (98) establece que si se añade NaOH a una disolución de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  se obtiene una disolución inestable con gran concentración de iones básicos de la cual se obtiene un precipitado cuya composición depende de la relación NaOH/Fe, concretamente para disoluciones con relaciones NaOH/Fe entre 0.5 y 2.5 el precipitado que se forma es de  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ , y el pH correspondiente es de 3.

Esta posibilidad de síntesis se verificó de la siguiente manera: a una disolución 0.05 M de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  se añadió gota a gota una disolución diluída de NaOH. Mediante un pHmetro se siguió la variación de pH, desde el valor inicial de 2.1 hasta que se alcanzó un pH = 3, momento en el cual se interrumpió la adición de NaOH. El precipitado obtenido una vez filtrado y lavado con etanol se secó en la estufa.

El espectro Mössbauer de este compuesto a temperatura ambiente (figura 15) muestra un único doblete de parámetros:

$$\Delta = 0.71 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$$

$$\delta = 0.40 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$$

que no coincidían con ninguno de los sulfatos anteriores y sí con los del producto de corrosión que se trataba de identificar.

En el espectro obtenido a la temperatura de nitrógeno líquido aparece también un único doblete de parámetros ligeramente diferentes:

$$\Delta = 1.002 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$$

$$\delta = 0.31 \pm 0.01 \text{ mm.s}^{-1}$$

La identificación del compuesto formado se intentó por difra

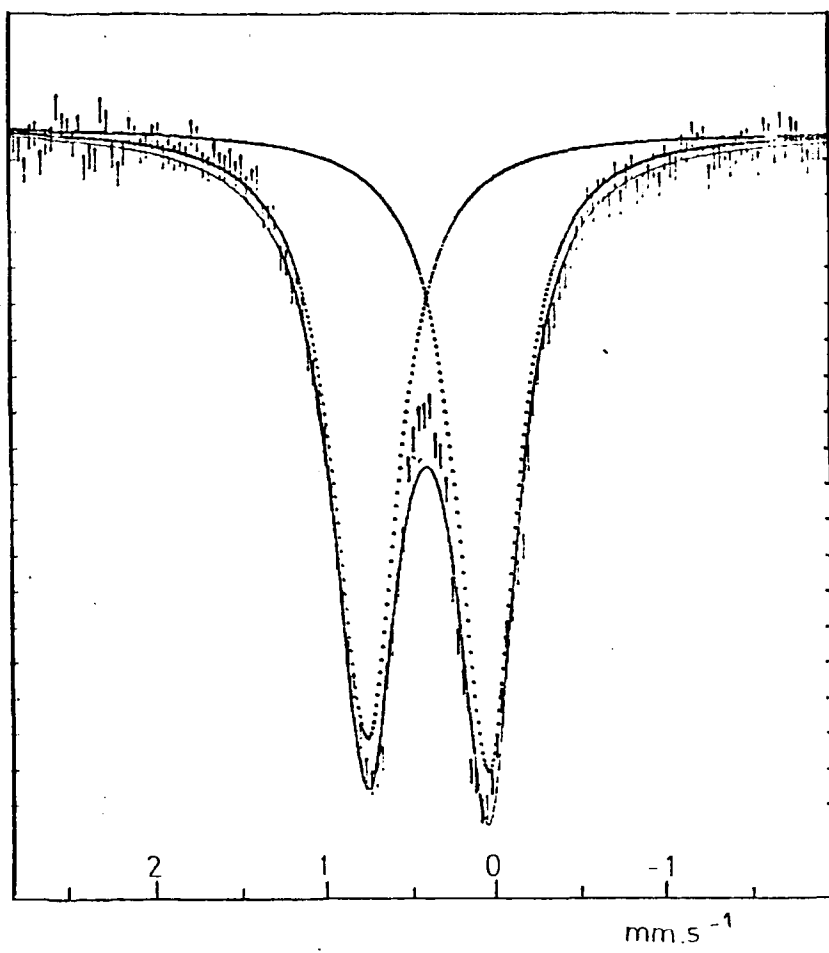


Figura 15.- Espectro Mössbauer del  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$

TABLA X  
Parámetros Mössbauer de los sulfatos férricos

Compuesto	T(°K)	$\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\delta^*$ (mm s <sup>-1</sup> )	Referencia
$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	298	$0.973 \pm 0.004$	$0.462 \pm 0.004$	este trabajo
$6 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	298	$0.77 \pm 0.01$ $0.39 \pm 0.01$	$0.46 \pm 0.01$ $0.46 \pm 0.01$	"
$\text{Fe}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$	298	$0.71 \pm 0.03$	$0.40 \pm 0.03$	"
	77	$1.002 \pm 0.03$	$0.31 \pm 0.01$	"
$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ acuoso	298	$0.354 \pm 0.004$	$0.513 \pm 0.004$	"

\* los valores de los desplazamientos isoméricos están referidos a Fe metálico

ción de rayos X. La lámpara y filtros utilizados fueron la misma utilizada con los anteriores sulfatos. En el difractograma no aparecía ninguna línea, lo que nos indicaba que el tamaño de partícula de la muestra debía ser muy pequeño. Por lo tanto para la identificación del compuesto fue necesario realizar análisis de sulfatos y de Fe para calcular su proporción relativa.

Para efectuar dichos análisis, se disolvió una muestra de 250 mg del sulfato en ácido clorhídrico concentrado y se llevó a 500 ml con agua destilada. De la disolución resultante, se analizaron los sulfatos y el hierro mediante los métodos descritos en los apartados 3.6.1.1 y 3.6.1.2. Para el análisis de hierro fue necesario diluir la disolución inicial; las disoluciones que se hicieron fueron 1:40 y 1:50.

Los resultados de los análisis, referidos a los 250 mg de muestra son:

92 mg de Fe

37.25 mg de  $\text{SO}_4^{2-}$

que dan una relación  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  de 4.2, siendo cuatro la que corresponde a la fórmula empírica.

### 3.6.3. Herrumbres verdes

Las herrumbres verdes, traducción literal del término "green rusts", son los precipitados verdes, que se forman como productos intermedios en la oxidación del  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  a  $\gamma\text{-FeOOH}$  (100-114). Como este óxido de hierro se encuentra, generalmente, entre los productos de corrosión del hierro, parecería lógico pensar que las herrumbres verdes intervinieran en las primeras etapas de la corrosión, como de hecho se han encontrado en muchos casos (115-117).

El método general de preparación de estas herrumbres verdes, consiste en oxidar parcialmente un precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Para obtener el  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  se añade un álcali a una disolución de una sal ferrosa, teniendo la precaución de trabajar en ausencia de oxígeno. La utilización de diferentes sales ferrosas en la preparación del  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  conduce a la obtención de herrumbres verdes diferente; así, con una disolución de cloruro ferroso se forma la herrumbre verde I mientras que con una de sulfato ferroso se forma la herrumbre verde II.

#### 3.6.3.1. Preparación

Para sintetizar las herrumbres verdes I y II, se prepararon disoluciones de  $\text{FeCl}_2$  0.4 M, de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  0.4 M y de KOH 1 M. Por cada una de las disoluciones se borboteó nitrógeno, con objeto de desplazar el oxígeno disuelto y evitar así la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$ .

Posteriormente, se añadieron 50 ml de la disolución de KOH a 200 ml de cada una de las disoluciones ferrosas con lo cual se obtuvieron sendos precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que se transformaron en las correspondientes herrumbres verdes al dejar destapados los reactores donde se habían efectuado las mezclas, durante cinco minutos.

Los precipitados resultantes de color verde oscuro, se filtraron y lavaron varias veces con agua destilada. Estas operaciones se llevaron a cabo en la atmósfera de nitrógeno y con agua desoxigenada para evitar la oxidación del precipitado a  $\text{FeOOH}$ . El lavado de los precipitados resultó ser de gran importancia ya que la disolución de  $\text{Fe}^{2+}$  inicial quedaba ocluida en los mismos, y se obtenían resultados erróneos tanto en la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  como en el espectro Mössbauer.

### 3.6.3.2. Identificación

Puesto que se conocían (100) los difractogramas de las herrumbres verdes se intentó su identificación por difracción de rayos X. Se utilizó una lámpara de cobre con un filtro de níquel, y se envolvió la película en papel de aluminio para disminuir la fluorescencia.

Los capilares en que se introdujeron las muestras se sellaron por ambos extremos con ARALDIT para evitar la oxidación. Las operaciones de llenado y cierre de los capilares se llevaron a cabo en una caja seca con atmósfera de nitrógeno.

En la tabla XI se pone de manifiesto la concordancia entre los valores de los espaciados observados por nosotros y los indicados en la bibliografía.

### 3.6.2.3. Espectros Mössbauer

Se han obtenido los espectros de los herrumbres verdes antes y después de lavar los precipitados, obteniéndose grandes diferencias entre uno y otro caso.

Para obtener los espectros se introdujeron las muestras en portamuestras de plexiglass que cerraban herméticamente. Una vez llenos, los portamuestras se sellaron con grasa de vacío y cinta adhesiva con objeto de evitar el acceso de aire a las muestras.

En el caso de la herrumbre verde I, el espectro del compuesto sin lavar (figura 17-a) constaba de varios picos correspondientes a dos especies de Fe(II) y a una especie de Fe(III). A partir de las áreas de los picos se pudo determinar la relación Fe(II)/Fe(III) que resultó

TABLA XI

Difragtogramas de las herrumbres verdes I y II

Compuesto	d <sub>observada</sub>	d <sub>referencia</sub>	I <sup>*</sup> observada
H.V.I	7.899	8.020	m.i
	3.968	4.012	i
	2.694	2.701	s.i
	2.386	2.408	s.i
	2.033	2.037	d
	1.600	1.598	s.d
	1.578	1.567	s.d
H.V.II	10.848	10.920	m.i
	5.488	5.480	i
	3.700	3.650	i
	2.755	2.747	m
	2.656	2.660	s.i
	2.462	2.459	s.i
	2.238	2.195	s.i
	1.951	1.938	s.i
	1.683	1.712	s.d
	1.583	1.587	d
	1.530	1.525	d

I<sup>\*</sup> : m.i = muy intensa; i = intensa; s.i = semi-intensa; m = intensidad media; d = débil.

ser 17. Este valor, muy superior a los que aparecen en la bibliografía (104-108), podría ser debido a la presencia de la solución ferrosa inicial en el precipitado; debido a esto se lavó varias veces el precipitado y se obtuvo un nuevo espectro Mössbauer. En dicho espectro (figura 17-b) ya no aparecía más que una especie de Fe(II) y la de Fe(III), y la relación Fe(II)/Fe(III) que se calculó a partir de las correspondientes áreas era de 2.6, valor que sí coincidía con la bibliografía.

La herrumbre verde II se comportaba de modo análogo a la herrumbre verde I, obteniéndose una relación Fe (II)/Fe (III) de 4.5 para el compuesto sin lavar (figura 18-a) y de 2.4 para el compuesto lavado (figura 18-b).

En la tabla XII se han resumido los parámetros Mössbauer de los diferentes compuestos así como sus correspondientes relaciones Fe(II)/Fe(III), obtenidas a partir de los espectros Mössbauer.

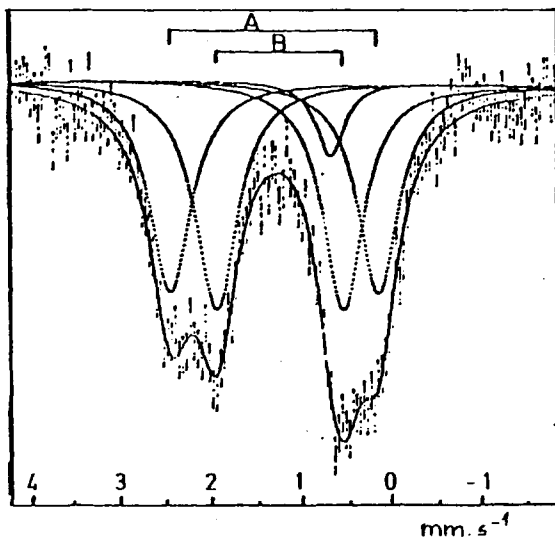
De los parámetros Mössbauer se puede deducir que los compuestos de Fe (II) que aparecen en las herrumbres verdes que no han sido lavadas y desaparecen con el lavado, corresponden al cloruro y sulfato ferrosos a partir de los cuales se sintetizaron las herrumbres verdes.

Por otra parte, de acuerdo con los parámetros de los "green rusts" lavados se puede suponer que las especies de Fe(II) poseen un número de coordinación 6, en ambos casos, mientras que las de Fe(III) podrían tener coordinación 4 ó 6.

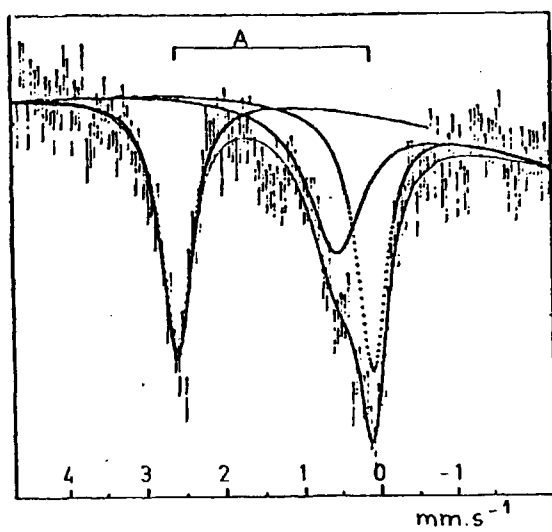
#### 3.6.2.4. Determinación de la relación Fe (II)/Fe (III)

Aunque la relación Fe(II)/Fe (III) en las herrumbres verdes



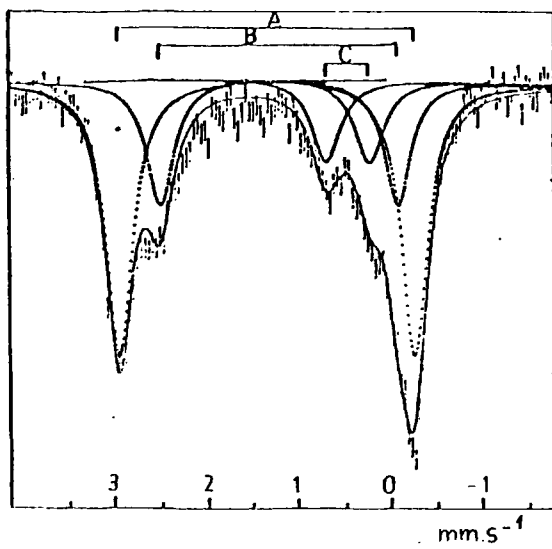


a) Sin lavar

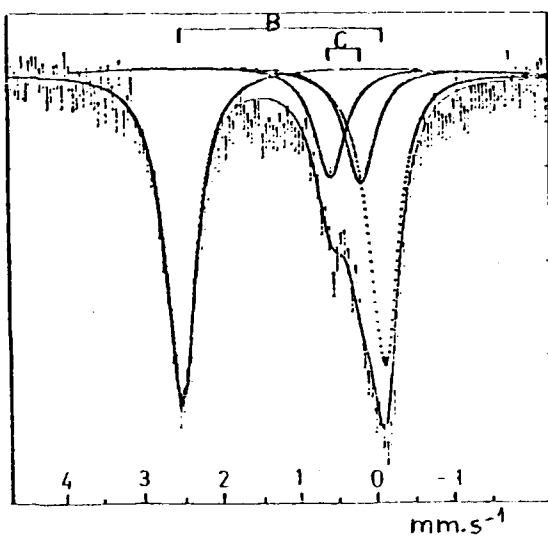


b) Lavado

Figura 16.- Espectros Mössbauer de la Herrumbre Verde I.



a) Sin lavar



b) Lavado

Figura 17.- Espectros Mössbauer de la Herrumbre Verde II.

TABLA XII

Parámetros Mössbauer de las herrumbres verdes

	Lavado			Sin lavar		
	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	Fe(II)/Fe(III)	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	Fe(II)/Fe(III)
H.V.I	2.23 ± 0.02	1.27 ± 0.02		2.20 ± 0.02	1.27±0.02	
			2.6 ± 0.4	1.26 ± 0.02	1.21±0.02	17± 0.3
	-	0.44 ± 0.03		-	0.40±0.03	
H.V.II	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	Fe(II)/Fe(III)	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	Fe(II)/Fe(III)
	2.40 ± 0.03	1.18 ± 0.03		3.16 ± 0.02	1.31±0.02	
			2.4 ± 0.4	2.43 ± 0.03	1.20±0.02	4.3 ± 0.3
	0.42 ± 0.03	0.40 ± 0.03		0.46 ± 0.03	0.43±0.02	

se puede calcular a partir de la relación de áreas de los picos del correspondiente espectro Mössbauer, se ha determinado dicha relación mediante análisis volumétrico, con objeto de comprobar los resultados obtenidos.

Para efectuar dicho análisis se disolvió la muestra de herrumbre verde en una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:10 por la que se había borboteado nitrógeno. De esta disolución se valoró el Fe(II) con  $\text{KMnO}_4$  en medio  $\text{H}_3\text{PO}_4$  según la relación:



El  $\text{Fe}^{3+}$  se determinó por diferencia una vez conocido el hierro total. Para determinar este hierro total se reduce todo el Fe(III) a Fe(II) y se valora con  $\text{MnO}_4^-$ . La reducción del hierro se hace añadiendo, en caliente y en medio clorhídrico, una disolución de  $\text{SnCl}_2$  hasta que desaparece el color amarillo de la disolución de Fe. Sobre la disolución, ya incolora y fría, se añade gota a gota otra sobresaturada de  $\text{HgCl}_2$ , cuya finalidad es eliminar el posible exceso de  $\text{Sn}^{2+}$ . Cuando todo el exceso de  $\text{Sn}^{2+}$  se ha oxidado, aparece una turbidez blanca, y a continuación se añade  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y disolución de Zimmermann para evitar la posible oxidación del hierro; la disolución resultante se valora con permanganato.

La disolución Zimmerman se preparó añadiendo 40 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 40 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado sobre 120 ml de agua destilada. La adición se hace lentamente y dejando enfriar. Por otro lado se disuelven 20 gr de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en 100 ml de agua destilada, y esta disolución se añade sobre la anterior con lo cual se obtiene la disolución Zimmerman.

Las relaciones  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  obtenidas según este método, para las herrumbres verdes adecuadamente lavadas son:

para la herrumbre verde I:  $3.0 \pm 0.2$

para la herrumbre verde II:  $2.3 \pm 0.4$

Valores que concuerdan con los que aparecen en la bibliografía (100, 103, 104,, 108) y con los obtenidos a partir de los espectros Mössbauer.

#### 3.6.4. Oxidos y oxihidróxidos de hierro

Se han preparado una serie de óxidos de hierro que podrían aparecer como productos de corrosión, con objeto de utilizarlos como patrones en los espectros Mössbauer. Los compuestos preparados han sido:  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH  $\gamma$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El  $\alpha$ -FeOOH se obtuvo (118) por precipitación con amoníaco, de una disolución 1 M de nitrato férrico, seguida de una resuspensión del precipitado en una disolución de KOH. Por esta suspensión se borbotea finalmente, vapor de agua durante 2 horas, resultando un precipitado de  $\alpha$ -FeOOH.

A partir del  $\alpha$ -FeOOH se preparó el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mediante calentamiento a vacío.

El  $\beta$ -FeOOH se sintetizó (119) calentando a 80 °C una disolución de cloruro férrico 0.2 N; el precipitado resultante, una vez lavado con una disolución de amoníaco y secado a 110 °C, es el  $\beta$ -FeOOH.

La preparación de  $\gamma$ -FeOOH (118) se realizó mediante oxidación con NaNO<sub>2</sub>, del Fe(OH)<sub>2</sub> precipitado de una disolución de cloruro ferroso por acción de la hexametilentetramina. Puesto que no disponíamos de este último compuesto, fue preciso prepararlo mezclando 473 ml de formaldehído al 40% con 272 ml de amoníaco al 25%.

Así mismo se intentó la preparación de magnetita, pero con ninguno de los diferentes métodos empleados (118,120-122) se logró obtener magnetita totalmente estequiométrica.

La identificación de todos los compuestos preparados se hizo por comparación de sus parámetros Mössbauer con los datos de la bibliografía que se hallan resumidos en la tabla 3 (apartado 2.2.4.).

#### Reactivos utilizados

Todos los reactivos utilizados pertenecen al tipo "para análisis" y son de las casas:

RIEDEL:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{BaClO}_4$ ;  $\text{HCHO}$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{HCl}$ ;  
 $\text{NaOH}$ ;  $\text{KOH}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; acetona, benceno, etanol.

U.C.B.:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HgCl}_2$ ;  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{FeCl}_3$ ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

L.A.I.:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

CARLO ERBA:  $\text{NaNO}_2$ ; torina

FEROSA: ditizona.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 4.1. EVOLUCION DEL ASPECTO DE LAS MUESTRAS

En las muestras, de hierro, inicialmente brillantes, aparecían, al poco tiempo de introducirlas en la atmósfera corrosiva, unas manchas de color gris oscuro que se extendían progresivamente hasta cubrir toda su superficie. Posteriormente, van apareciendo manchas aisladas de color pardo rojizo que acaban cubriendo toda la superficie de la muestra, de modo que en el estado final se tiene el disco de hierro cubierto por una capa de productos de corrosión de color marrón que es más o menos gruesa y adherente dependiendo de las características de la atmósfera.

Cuanto mayor es la humedad relativa de la atmósfera la capa de productos de corrosión es mayor, y las manchas rojizas aparecen antes. Por otra parte, para una misma humedad y diferentes concentraciones de  $\text{SO}_2$  cuanto menor sea esta última la aparición de las manchas rojizas es más rápida y la capa de corrosión es menor, lo que coincide con las observaciones de Evans (8).

#### 4.2. ANALISIS MOSSBAUER DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION

Los productos de corrosión se analizaron inmediatamente después de sacar las muestras de la atmósfera corrosiva, donde había permanecido diferentes periodos de tiempo (5, 15, 30, 60, 90 y en algún caso hasta 185 días).

El análisis Mössbauer se intentó, inicialmente, en la modalidad de reflexión, detectando electrones de conversión y rayos X, con objeto de analizar los productos formados a diferentes espesores de muestra. Para obtener dichos espectros no es necesario someter la muestra corroida a ningún tipo de tratamiento. La muestra, tal como se sacaba de la atmósfera, se introducía en el interior del contador de electrones de conversión o se adosaba a la ventana del contador de rayos X, se



gún se quisieran detectar unos u otros.

Pero los espectros de reflexión, por rayos X, no dieron, en ningún caso resultados de interés puesto que para periodos de corrosión cortos, hasta 15 ó 30 días, al ser muy delgada la capa de productos de corrosión, se analizaba también el hierro metálico de la muestra, apareciendo este último como principal constituyente del espectro Mössbauer, y para tiempos de corrosión mayores tampoco presentaba ventajas ya que en estas condiciones si bien ya no aparecía el hierro metálico en el espectro, había un único producto de corrosión y los espectros hechos en la modalidad de transmisión y de reflexión proporcionaban la misma información.

En la figura 18 se ha representado el espectro Mössbauer, detectando rayos X, de una muestra que ha permanecido durante 5 días en una atmósfera con una concentración de  $\text{SO}_2$  del 0,22% y una humedad del 91%. En dicho espectro aparece un sextete de gran intensidad correspondiente al hierro metálico de la muestra, y un doblete central de poca intensidad que corresponde a productos de corrosión del que no se puede sacar casi información.

Todo esto nos llevó a descartar la modalidad de reflexión, y utilizar la de transmisión. Para ello es necesario separar los productos de corrosión de la muestra nada más sacarla de la atmósfera corrosiva. La separación de estos productos se realizó mediante raspado teniendo cuidado de extraer la totalidad de los mismos y al mismo tiempo no llevarse el hierro metálico. Los raspados obtenidos se depositaron en portamuestras de plexiglas o sobre cinta adhesiva, y se obtuvieron los correspondientes espectros.

En dichos espectros se observa la aparición de varias espe-

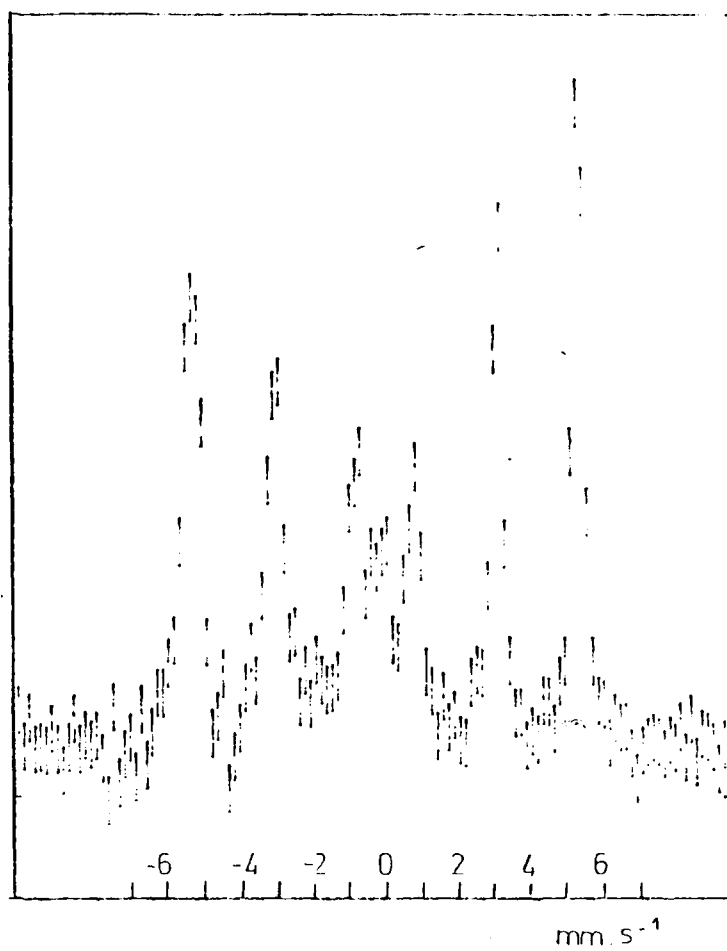


Figura 18.- Espectro Mössbauer, detectando rayos X,  
de una muestra corroida.

TABLA XIII

Parámetros Mössbauer de los diferentes productos de corrosión

	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	$\delta'(\text{mm.s}^{-1})$	Identificación
Posición 1	$1.84 \pm 0.05$	$1.22 \pm 0.05$	sin identificar
Posición 2	$2.88 \pm 0.03$	$1.22 \pm 0.03$	$\text{FeSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$
Posición 3	$2.74 \pm 0.05$	$1.21 \pm 0.05$	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Posición 4	$3.07 \pm 0.04$	$1.27 \pm 0.04$	$\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Posición 5	$0.68 \pm 0.04$	$0.38 \pm 0.04$	$\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$
Posición 6	$0.55 \pm 0.03$	$0.35 \pm 0.03$	$\gamma\text{-FeOOH}$

cies de Fe(II) y Fe(III), correspondientes a sulfatos y óxidos de hierro, cuyas proporciones relativas varían con el tiempo y características de la atmósfera. Los parámetros Mössbauer correspondientes se han resumido en la tabla XIII.

Es interesante destacar que en ningún caso han aparecido especies magnéticas en los espectros realizados tanto a temperatura ambiente como a nitrógeno líquido, lo que nos indica la ausencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$  o  $\delta\text{-FeOOH}$  entre los productos de corrosión.

A continuación se van a exponer los resultados de estos análisis para las diferentes atmósferas estudiadas.

#### 4.3. PRODUCTOS FORMADOS EN ATMOSFERAS CON EL 80% DE HUMEDAD RELATIVA

Se han preparado dos tipos de atmósferas con una humedad relativa del 80%; una de ellas con el 0.22% de  $\text{SO}_2$  y la otra con el 0.45%, y se han analizado los productos de corrosión formados a 5, 15, 30, 60, 90 y 185 días.

En la atmósfera con mayor concentración de  $\text{SO}_2$  aparecen, entre los 5 y 30 días, tres especies de hierro de parámetros Mössbauer:

$\Delta = 1.84 \pm 0.05 \text{ mm.s}^{-1}$	Posición 1
$\delta = 1.22 \pm 0.05 \text{ mm.s}^{-1}$	
$\Delta = 2.88 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$	Posición 2
$\delta = 1.22 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$	

$$\begin{aligned} \Delta &= 0.68 \pm 0.04 \text{ mm.s}^{-1} \\ \delta &= 0.38 \pm 0.04 \text{ mm.s}^{-1} \end{aligned} \quad \text{Posición 5}$$

De acuerdo con estos parámetros las posiciones 1 y 2 corresponderán a especies de Fe(II) mientras que la 5 corresponderá a Fe(III). La identificación de estos productos llevó consigo la preparación y estudio de una serie de compuestos descritos en el apartado 3.6. Por comparación de los espectros de los productos de corrosión con los de los compuestos sintetizados se podría asignar la posición 2 al sulfato ácido  $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ , y la posición 5 al  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ , mientras que la posición 1 no se ha podido asignar a ninguno de los compuestos estudiados ni descritos en la bibliografía.

A los 60 días de corrosión se aprecian dos cambios importantes en los espectros Mössbauer, como son la desaparición de las posiciones 1 y 2, de  $\text{Fe}^{2+}$ , y la aparición de una nueva especie también de  $\text{Fe}^{2+}$ , de parámetros:

$$\begin{aligned} \Delta &= 2.74 \pm 0.05 \\ \delta &= 1.21 \pm 0.05 \end{aligned} \quad \text{Posición 3}$$

Este nuevo compuesto se puede asignar, por sus parámetros a  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , el cual era muy lógico que apareciera puesto que los sulfatos ácidos de Fe(II) en presencia del aire acaban transformándose en  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (apartado 3.6.1.).

Posteriormente, desaparecen todos los compuestos de Fe(II) para quedar únicamente el  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ , que con el tiempo se transforma en otra especie de parámetros:

$$\begin{aligned} \Delta &= 0.55 \pm 0.03 \\ \delta &= 0.35 \pm 0.03 \end{aligned} \quad \text{Posición 6}$$

que es el producto final de corrosión. Este compuesto se puede asignar a  $\gamma$ -FeOOH.

En la atmósfera con bajo contenido de  $\text{SO}_2$ , aunque la evolución de los productos de corrosión es semejante al caso anterior, se observan algunas diferencias importantes, como es la aparición entre los 5 y 15 días de corrosión de dos especies de hierro en lugar de tres, cuyos parámetros serían:

$$\begin{aligned} \Delta &= 2.73 \pm 0.03 \\ \delta &= 1.21 \pm 0.03 \end{aligned} \quad \text{Posición 3}$$

$$\begin{aligned} \Delta &= 0.66 \pm 0.04 \\ \delta &= 0.38 \pm 0.04 \end{aligned} \quad \text{Posición 5}$$

Estas especies serían el  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ .

En las figuras 19-21 se han representado los espectros Mössbauer de los productos de corrosión formados a diferentes tiempos, correspondientes a la atmósfera con el 0.45% de  $\text{SO}_2$ . Y en la tabla XIV se encuentran resumidos los resultados correspondientes a estos dos tipos de atmósferas, indicando los porcentajes de cada uno de los compuestos a lo largo del tiempo.

En dicha tabla vemos que la cantidad de sulfato ferroso, disminuye al avanzar la corrosión y es menor para la concentración de  $\text{SO}_2$  más baja.

Sin embargo, la posición 1, también de Fe(II), inicialmente aumenta con el tiempo hasta llegar a un valor máximo a los 30 días aproximadamente, para luego disminuir rápidamente de modo que a los 60 días ha desaparecido totalmente.

Por su parte el sulfato básico de Fe(III) que se forma en ma-

TABLA XIV

Productos de corrosión formados en atmósferas con el 80% de humedad

Concentración SO <sub>2</sub>	días	Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.5	Pos.6
0.22%	5	-	-	30 $\pm$ 3	70 $\pm$ 2	-
	15	-	-	21 $\pm$ 2	79 $\pm$ 2	-
	30	-	-	-	100	-
	60	-	-	-	-	100
	90	-	-	-	-	100
0.45%	5	29 $\pm$ 2	39 $\pm$ 2	-	32 $\pm$ 3	-
	15	41 $\pm$ 3	32 $\pm$ 2	-	27 $\pm$ 2	-
	30	53 $\pm$ 2	26 $\pm$ 2	-	20 $\pm$ 3	-
	60	-	-	22 $\pm$ 1	77 $\pm$ 1	-
	90	-	-	-	100	-
	185	-	-	-	-	100

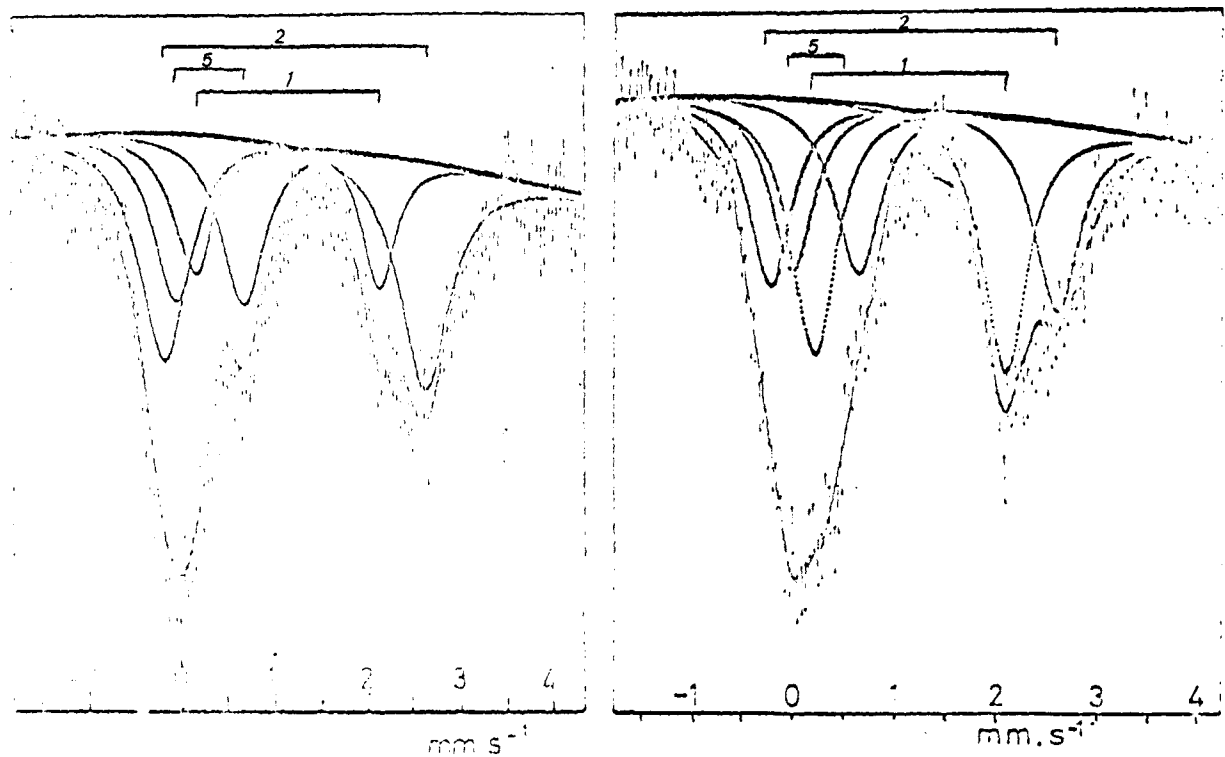


Figura 19.- Espectros Mössbauer de los productos de corrosión formados en atmósferas con el 80% de  $\text{SO}_2$ . Izda, a los 5 días. Dcha, a los 15 días.



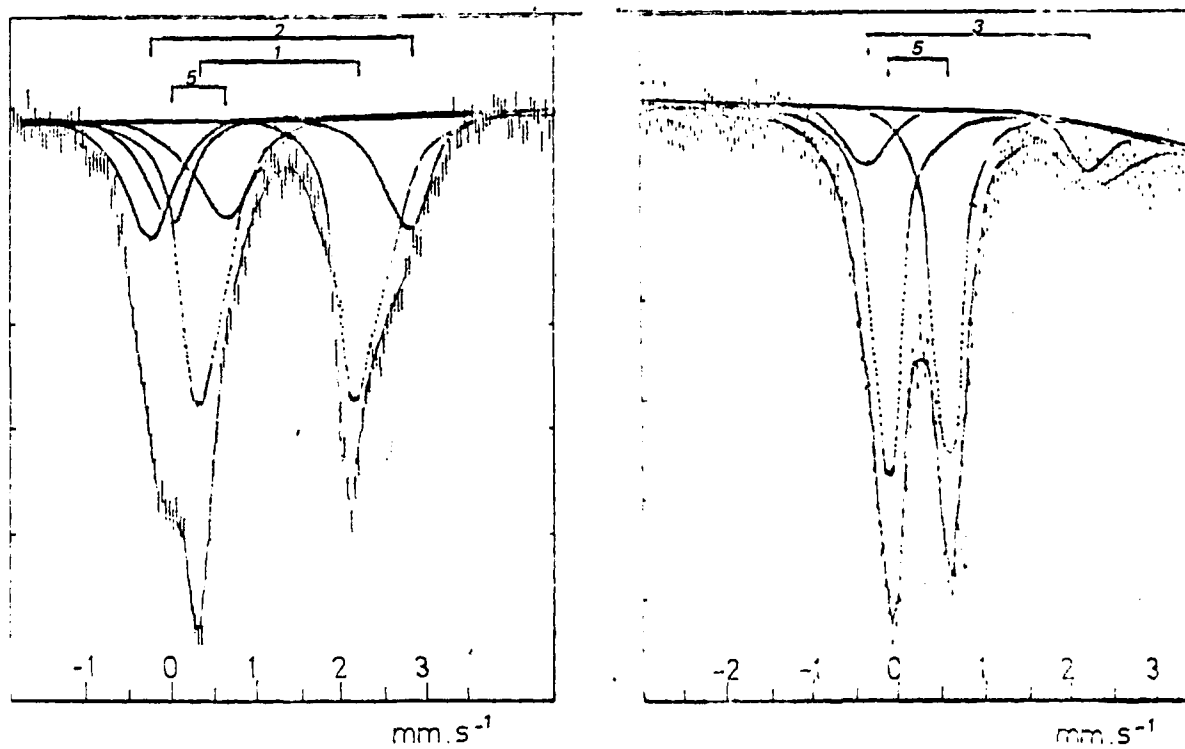


Figura 20.- Espectros Mössbauer de los productos de corrosión formados en atmósferas con el 80% de  $\text{SO}_2$ . Izda, a los 30 días. Dcha, a los 60 días.

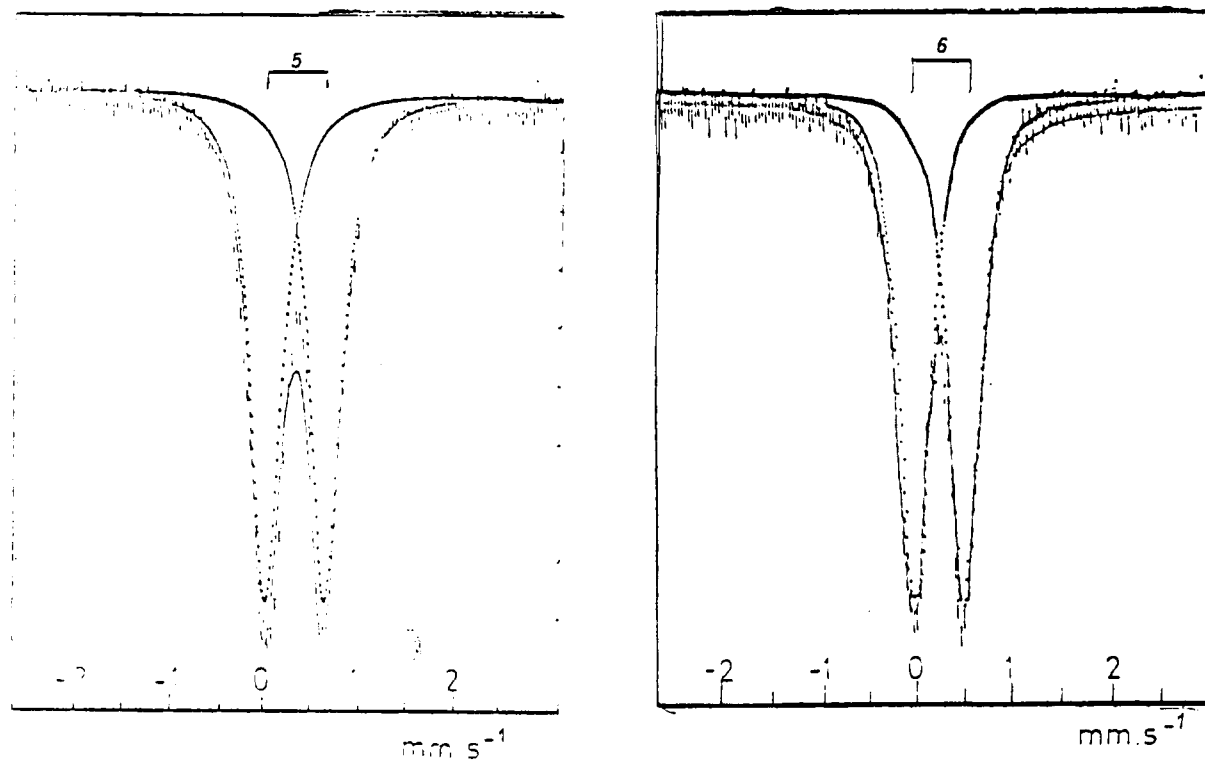


Figura 21.- Espectros Mössbauer de los productos de corrosión formados en atmósferas con el 80% de  $\text{SO}_2$  . Izda, a los 90 días. Dcha, a los 185 días.

yor proporción en la atmósfera con menos  $\text{SO}_2$ , mientras no exista la posición 1 (0.22%  $\text{SO}_2$ ) aumentará con el tiempo, pero si existe esta posición primero disminuirá para aumentar después.

Si consideramos la cantidad de Fe(II) total vemos que será apreciablemente mayor para la concentración de  $\text{SO}_2$  mayor, y será en esta atmósfera en la que tarde más tiempo en desaparecer.

Y finalmente la transformación del sulfato básico de Fe(III) en  $\gamma\text{-FeOOH}$  se efectuará antes si el contenido de  $\text{SO}_2$  de la atmósfera es menor.

#### 4.4. PRODUCTOS DE CORROSION EN ATMOSFERAS CON UNA HUMEDAD RELATIVA DEL 91%

Con una humedad del 91% se han preparado cinco tipos diferentes de atmósferas, cuyas concentraciones de  $\text{SO}_2$  eran: 0.05%, 0.11%, 0.22%, 0.45% y 0.68% respectivamente. Los periodos de corrosión han sido de 5, 15, 30, 60 y 90 días.

Para todas estas atmósferas, excepto la de concentración de  $\text{SO}_2$  del 0.05%, aparecen inicialmente tres especies de hierro, cuyos parámetros Mössbauer son:

$\Delta = 1.82 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$	Posición 1
$\delta = 1.22 \pm 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$	
$\Delta = 3.07 \pm 0.04 \text{ mm.s}^{-1}$	Posición 4
$\delta = 1.27 \pm 0.04 \text{ mm.s}^{-1}$	
$\Delta = 0.68 \pm 0.04 \text{ mm.s}^{-1}$	Posición 5
$\delta = 0.38 \pm 0.04 \text{ mm.s}^{-1}$	

Las posiciones 1 y 5, equivalentes a las que aparecen en atmósferas con el 80% de humedad, se asignan a un compuesto de Fe(II) que no se ha logrado identificar, y a  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ , y la posición 4 se puede asignar, por sus parámetros, a  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Conforme avanza el tiempo de corrosión se observa una evolución semejante a la de las atmósferas con el 80% de humedad, es decir desaparecen los compuestos de Fe(II) y, posteriormente el  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$  se transforma en  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Tanto la desaparición del Fe(II) como la aparición del  $\gamma\text{-FeOOH}$  se realiza antes cuanto menor es la concentración de  $\text{SO}_2$ .

En las atmósferas con el 0.05% de  $\text{SO}_2$  el comportamiento es semejante aunque no aparece, al menos a partir de los 5 días, la posición 1 de Fe(II).

En la tabla XV se encuentran resumidos los porcentajes de los diferentes compuestos para cada una de las atmósferas.

De los datos de esta tabla se ve que la cantidad de Fe(II) total que se forma es mayor cuanto mayor es la concentración de  $\text{SO}_2$  de la atmósfera, y la desaparición de los compuestos de Fe(II) es más rápida para las atmósferas con menor contenido de  $\text{SO}_2$ .

La proporción de sulfato ferroso disminuye con el tiempo de corrosión en todos los casos excepto en la atmósfera con el 0.11% de  $\text{SO}_2$  en la que inicialmente parece que sufre un ligero aumento.

Por su parte, la posición 1 de Fe(II), en las atmósferas con 0.45 y 0.68% de  $\text{SO}_2$  inicialmente aumenta para posteriormente disminuir mientras que para concentraciones mas bajas a partir de los 5

TABLA XV

Productos de corrosión formados en atmósferas con el 91% de humedad

Concentración SO <sub>2</sub>	días	Pos.1	Pos.4	Pos.5	Pos.6
0.05%	5	-	15 ± 3	85 ± 3	-
	15	-	8 ± 2	92 ± 3	-
	30	-	-	-	100
	60	-	-	-	100
	90	-	-	-	100
0.11%	5	14 ± 2	21 ± 2	65 ± 3	-
	15	11 ± 3	23 ± 2	66 ± 2	-
	30	-	8 ± 3	92 ± 2	-
	60	-	-	-	100
	90	-	-	-	100
0.22%	5	19 ± 3	26 ± 2	55 ± 3	-
	15	18 ± 2	24 ± 3	58 ± 2	-
	30	3 ± 3	24 ± 3	72 ± 3	-
	60	-	-	-	100
	90	-	-	-	100
0.45%	5	26 ± 4	30 ± 3	43 ± 3	-
	15	31 ± 2	28 ± 3	41 ± 2	-
	30	27 ± 1	24 ± 2	49 ± 1	-
	60	3 ± 2	10 ± 3	81 ± 3	-
	90	-	-	-	100
0.68%	5	30 ± 3	32 ± 4	37 ± 3	-
	15	39 ± 3	25 ± 3	36 ± 2	-
	30	38 ± 1	21 ± 1	41 ± 1	-
	60	-	9 ± 1	91 ± 1	-
	90	-	-	-	100

días, se observa únicamente un descenso.

Y el sulfato básico de Fe(III) sigue el proceso inverso al de la posición 1.

Si ahora comparamos las proporciones relativas de los distintos compuestos que se forman en iguales períodos de corrosión pero en atmósferas con diferentes concentraciones de  $\text{SO}_2$  vemos que:

- la cantidad de sulfato férrico formada es menor para las atmósferas con mayor contenido de  $\text{SO}_2$ .

- la cantidad de especie a la que se ha asignado la posición 1, es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de  $\text{SO}_2$  de la atmósfera.

- la cantidad de sulfato ferroso a los 5 días es mayor cuanto mayor es la concentración de  $\text{SO}_2$ ; a los 15 días aumenta con la concentración hasta el 0.45% de  $\text{SO}_2$  pero disminuye para el 0.68%; y a los 30 días esta disminución con la concentración ya aparece a concentraciones del 0.45%.

#### 4.5. PRODUCTOS FORMADOS EN ATMOSFERAS CON EL 98% DE HUMEDAD

Se han preparado dos tipos de atmósferas con una humedad relativa del 98%, una de ellas con una concentración de 0.22% de  $\text{SO}_2$  y la otra con 0.45%.

En los dos tipos de atmósfera aparecen, en los primeros días de corrosión, únicamente dos especies de hierro, una correspondiente a un sulfato ferroso y la otra al sulfato básico  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ . Los sulfatos ferrosos varían para las dos atmósferas, siendo el  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  el que aparece en la de 0.45% de  $\text{SO}_2$  y el  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en la de 0.22% de  $\text{SO}_2$ .

TABLA XVI

Productos de corrosión en atmósferas con 98% de humedad

Concentración SO <sub>2</sub>	días	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6
0.22%	5	14 ± 1	-	86 ± 1	-
	15	7 ± 2	-	93 ± 2	-
	30	-	-	-	100
	60	-	-	-	100
	90	-	-	-	100
0.45%	5	-	20 ± 4	80 ± 3	-
	15	-	12 ± 3	88 ± 3	-
	30	-	10 ± 1	90 ± 1	-
	60	-	-	-	100
	90	-	-	-	100

Como en los casos anteriores al aumentar el tiempo de corrosión desaparece la especie de  $\text{Fe(II)}$ , y el sulfato básico se transforma en  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

En la tabla XVI están resumidos resultados de estos análisis expresados en porcentajes de cada uno de los diferentes compuestos, a lo largo del tiempo, y como en casos anteriores se forma más sulfato ferroso cuanto mayor es la concentración de  $\text{SO}_2$ .

#### 4.6. INFLUENCIA DE LA HUMEDAD RELATIVA

Si se comparan los productos de corrosión formados en atmósferas con la misma concentración de  $\text{SO}_2$  pero diferentes humedades, se observa que los compuestos no son los mismos y además sus proporciones relativas varían. Un ejemplo de ello se observa en la figura 22, en la que se han representado los espectros de los productos de corrosión que aparecen a los 15 días en atmósferas con 0.45% de  $\text{SO}_2$ .

Fijándonos en las proporciones relativas de los distintos compuestos, vemos que para una concentración de  $\text{SO}_2$  del 0.45% la cantidad de  $\text{Fe(III)}$ , formada para un mismo periodo de corrosión, aumenta al aumentar la humedad. El sulfato ferroso, por el contrario, disminuye al aumentar la humedad y lo mismo le ocurre a la posición 1 de  $\text{Fe(II)}$ , excepto para un tiempo de corrosión de 60 días en que esta última especie sólo aparece a una humedad relativa del 91%.

Sin embargo, para una concentración de  $\text{SO}_2$  de 0.22%, la máxima cantidad de  $\text{Fe(III)}$  se obtiene para una humedad relativa del 98% y la mínima para un 91%. La cantidad de sulfato ferroso, a los 5 días de corrosión, disminuye al aumentar la humedad relativa; a los 15 días, la máxima cantidad se obtiene cuando la humedad relativa es del 91% y la



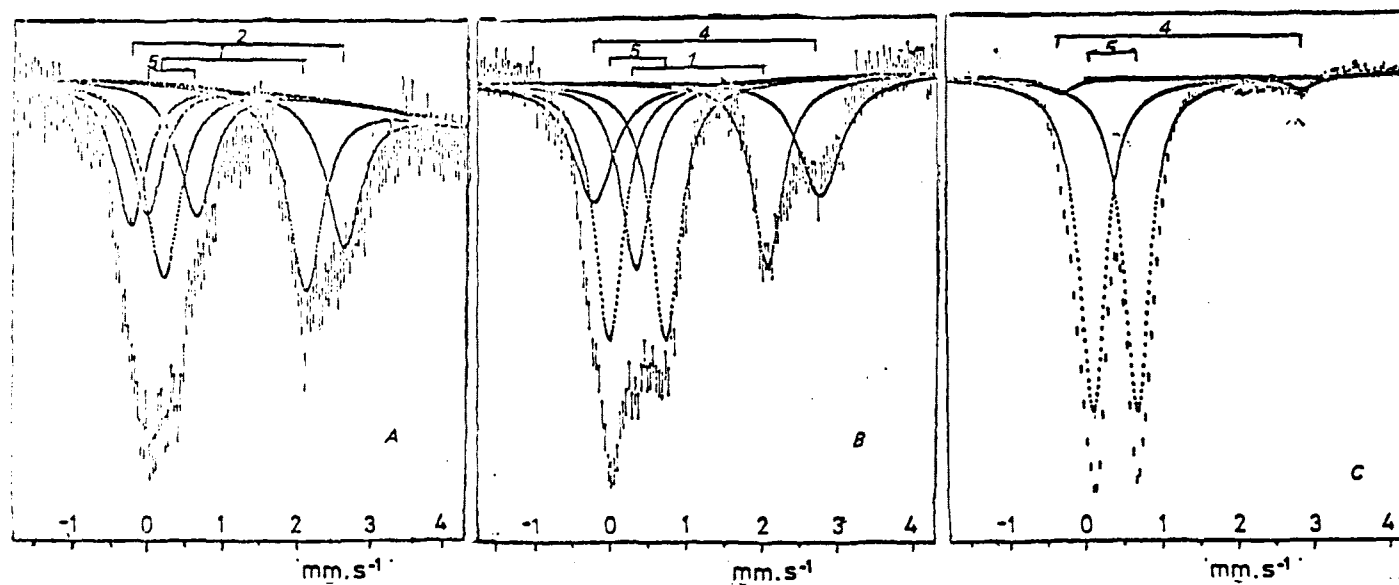


Figura 22.- Espectros de los productos de corrosión formados a los 15 días en atmósferas con el 0.45% de  $\text{SO}_2$  y humedades relativas de: A) 80%. B) 91%. C) 98%.

mínima cuando es del 98%; y a los 30 días sólo aparece sulfato ferroso si la humedad relativa es del 91%. Por su parte, la especie correspondiente a la posición 1 aparece únicamente para una humedad del 91%.

#### 4.7. DISCUSION DE RESULTADOS

Los espectros de las diferentes muestras de corrosión, se ajustaron según el método descrito en el apartado 2.5, y se calcularon los parámetros Mössbauer, desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar, de cada una de las especies presentes.

Por comparación de dichos parámetros con los datos de la bibliografía se pudo deducir de forma inequívoca la valencia del hierro en las distintas especies, y en algunos casos la naturaleza de las mismas.

De los resultados obtenidos, es interesante destacar la ausencia de especies magnéticas en todos los espectros, obtenidos a temperatura ambiente y a 77 °K (nitrógeno líquido). Esto nos lleva a descartar la presencia, entre los productos de corrosión, de compuestos como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  o  $\alpha\text{-FeOOH}$  que son ferrimagnéticos o antiferromagnéticos a temperatura ambiente, y  $\delta\text{-FeOOH}$  o  $\delta\text{-FeOOH}$  que son antiferromagnéticos a la temperatura de nitrógeno líquido.

El no encontrar las especies mencionadas no concuerda con los resultados de otros autores (7-10, 27, 31, 36) que, en experimentos realizados sometiendo muestras de hierro o de acero a diferentes atmósferas, tanto naturales como con un alto contenido de  $\text{SO}_2$ , encuentran especies magnéticas como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Como método de análisis utilizaron la difracción de rayos X con las desventajas que presenta frente a la espectroscopía Mössbauer en el análisis de mezcla de compuestos.

Además, hay que destacar la confirmación de la existencia de  $\text{Fe}^{2+}$  en las primeras etapas de la corrosión, como ya había sido propuesto y encontrado por diversos autores (2, 7-9, 24). Y la larga duración del  $\text{Fe}^{2+}$ , ya que se encuentra en muestras que han permanecido hasta 60 días en la atmósfera corrosiva.

Entre las especies de  $\text{Fe}^{2+}$ , las posiciones 3 y 4 poseen parámetros que coinciden con los del  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  respectivamente (tabla 7). El  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ya había sido encontrado por Tanner (7), quien explica la aparición de 4 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en lugar de 7, que sería lo normal a temperatura ambiente, como debida a la presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante la cristalización. Sin embargo, el  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que aparece en algunos casos no había sido mencionado anteriormente.

Otra de las especies de  $\text{Fe}^{2+}$ , la posición 2 que aparece hasta los 30 días de corrosión en atmósferas con una humedad relativa del 80% y una concentración de  $\text{SO}_2$  de 0.45%, tiene unos parámetros Mössbauer que no coinciden con los publicados para ningún compuesto de hierro. Para identificarlo, se prepararon los sulfatos ácidos de  $\text{Fe(II)}$  (apartado 3.6.1) ya que era probable que se tratara de algún sulfato ferrroso, y se vió que sus parámetros coincidían con los del compuesto de fórmula  $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pero resulta extraña la larga duración de este compuesto ya que el  $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$  es muy higroscópico y se transforma, a las pocas horas de contacto con el aire, en una serie de compuestos el último de los cuales es el  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (apartado 3.6.1.3). Esto lo podríamos explicar como debido a que el acceso de humedad a la zona de formación de este compuesto sea muy difícil, y el proceso de transformación se haga muy lento. Pero a los 60 días de corrosión nos encontramos con que el  $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$  se ha transformado totalmente en  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Una última especie de  $\text{Fe}^{2+}$ , la posición 1, posee unos parámetros que no coinciden con los publicados para ningún compuesto de hierro, ni con los de los compuestos preparados por nosotros (apartado 3.6). Por sus parámetros Mössbauer parece ser que se trata de un compuesto de  $\text{Fe}^{2+}$  con un número de coordinación de 6, y que por haberse formado en atmósferas contaminadas con  $\text{SO}_2$  se trate de algún compuesto con azufre.

Respecto a los compuestos de  $\text{Fe(III)}$ , los parámetros de uno de ellos, la posición 6, coinciden con los del  $\gamma\text{-FeOOH}$  el cual era lógico que apareciera ya que se suele encontrar entre los productos de corrosión del hierro en la mayoría de las atmósferas (8-10, 31, 36, 117).

El otro compuesto de  $\text{Fe(III)}$ , posición 5, tiene unos parámetros Mössbauer que coinciden con los de uno de los sulfatos básicos estudiados (apartado 3.6.2.) de fórmula  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ . La aparición de un sulfato básico entre los productos de corrosión, había sido propuesta por Evans (8, 9) aunque no se tenía evidencia experimental de su existencia. Y era al sulfato básico al que se atribuía el hecho de que cantidades finitas de  $\text{SO}_2$  no dieran lugar a cantidades infinitas de herrumbre como cabría esperarse de los mecanismos cíclicos.

Por otra parte, de la evolución de las proporciones relativas de los diferentes compuestos a lo largo del tiempo parece deducirse que el  $\text{Fe}^{2+}$  se acaba transformando en sulfato básico de  $\text{Fe(III)}$ ; y que una vez ha desaparecido todo el  $\text{Fe}^{2+}$  el sulfato básico se transforma en  $\gamma\text{-FeOOH}$ , quedando éste como producto final y único de corrosión. Pero no se puede descartar la posibilidad de que tenga lugar, además una transformación directa de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\gamma\text{-FeOOH}$ , ya que en atmósferas con humedades relativas del 91% y 98%, y en los períodos de tiempo estudia

dos, se pasa de tener una mezcla de sulfato básico y sulfato ferroso, a tener  $\gamma$ -FeOOH

Por lo que se refiere al tiempo de existencia de compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$ , se comprueba que es tanto menor cuanto menor es la concentración de  $\text{SO}_2$  y mayor es la humedad de la atmósfera.

La ausencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entre los productos de corrosión es desfavorable para la teoría del "ciclo electroquímico", propuesta por Evans, que exige la formación de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en una de sus etapas intermedias (apartado 1.2). Del mismo modo, tampoco sería válida la distribución de productos de corrosión propuesta por Evans (8,9), en la cual el hierro se encontraría cubierto por una capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  impregnada de una disolución de sulfato ferroso, y sobre ella se formaría una capa de FeOOH. Para establecer su teoría Evans se basó en medidas gravimétricas, midiendo la ganancia de peso que sufría la muestra al corroerse, y la pérdida de peso que experimentaba la misma muestra después de someterla a un proceso de decapado, y de la relación entre una y otra, y una serie de medidas electroquímicas propuso los productos de corrosión mencionados.

Sin embargo, la aparición de un sulfato básico  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ , favorece la teoría del "ciclo de Regeneración de Acido" y la hipótesis de Evans de que en la hidrólisis oxidante del sulfato ferroso además de formarse FeOOH y liberarse  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se formaría un sulfato básico. Y la posterior transformación del sulfato básico en  $\gamma$ -FeOOH, en un proceso en que se libere  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hace necesario el añadir una nueva etapa al "Ciclo de Regeneración de Acido".



## V. CONCLUSIONES

## V. CONCLUSIONES

1.- En las atmósferas estudiadas, se han encontrado como productos de corrosión, un sulfato ferroso, un sulfato básico de  $\text{Fe}^{3+}$ , y en la mayor parte de los casos un tercer compuesto de  $\text{Fe}^{2+}$  que no se ha logrado identificar.

2.- El grado de hidratación del sulfato ferroso varía con la atmósfera. Cuando la humedad relativa de la atmósfera es superior al 80% se forma la sal tetrahidratada, y en atmósferas con humedades del 80% se formará el sulfato ferroso monohidratado si la concentración de  $\text{SO}_2$  es inferior al 0.45%, y el sulfato ácido,  $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ , si es superior.

3.- Se identifica el sulfato básico de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ , entre los productos de corrosión.

4.- El sulfato ácido, sobre la superficie corroída, se transforma con el tiempo en la sal monohidratada.

5.- Las especies de  $\text{Fe}^{2+}$  desaparecen con el tiempo, siendo la desaparición más rápida cuanto menor es la concentración de  $\text{SO}_2$  de la atmósfera y mayor su humedad relativa.

6.- El sulfato básico de  $\text{Fe}^{3+}$  se transforma, con el tiempo en  $\gamma\text{-FeOOH}$  en un proceso en el que se tiene que liberar sulfúrico.

7.- La ausencia de magnetita entre los productos de corrosión resulta desfavorable para la teoría del "Ciclo Electroquímico" propuesta por Evans.

8.- A la vista de los resultados, se proponen dos vías simultáneas de transformación de las sales ferrosas en  $\gamma$ -FeOOH, una primera directa, y una segunda vía sulfato básico.

9.- La formación de sulfato básico de  $\text{Fe}^{3+}$ , decelera el proceso corrosivo al eliminar electrolito de la superficie metálica.



## **VI. BIBLIOGRAFIA**

VI. BIBLIOGRAFIA

- (1) Evans, U.R.: "Corrosion and oxidation of metals", 2º Sup. Vol., E. Arnold, Londres (1976).
- (2) Uhlig, H.H.: "Corrosion and corrosion control", 2ª Ed., John Wiley and Sons, Nueva York (1971).
- (3) Vernon, W.H.J.: Trans. Faraday Soc., 31, 1668 (1935).
- (4) Hudson, J.C. y Stanners, J.F.: J. Appl. Chem., 3, 86 (1953)
- (5) Mayne, J.E.O.: J. Appl. Chem., 9, 673 (1959)
- (6) Schikorr, G.: Werks. Korros. 14, 69 (1963).
- (7) Tanner, A.G.: Chem. Ind., 24, 1027 (1964).
- (8) Evans, U.R.: Nature, 206, 980 (1965).
- (9) Evans, U.R.: Corros. Sci., 9, 813 (1969).
- (10) Misawa, T., Kyuno, T., Suetaka, W. y Shimodaira, S.: Corros. Sci., 11, 35 (1971).
- (11) Speeding, P.L.: Australas. Corros. Eng., 15, 27 (1971).
- (12) Tikkanen, M.H. y Ylasaari, S.: Kem. Tek. 2<sup>s</sup> Congress (1971).
- (13) Evans, U.R.: Corros. Sci., 12, 227 (1972).
- (14) Evans, U.R.: Brit. Corros. J., 7, 10 (1972).
- (15) Barton, K., Baronova, S. y Beranek, E.: Werks. Korros., 25 659 (1974).
- (16) Laub, H.: Galvanotechnik, 65, 209 (1974).
- (17) Misawa, T. y Hasimoto, S.: Corros. Sci., 14, 279 (1974).
- (18) Mansfeld, F. y Kenkel, J.V.: Corrosion/75 Canadá, Abstr. 161 (1975).

- (19) Sereda, P.J.: Can. Build. Dig., CBD 170 (1975).
- (20) Brow, A.D. y De Wolf, W.S.: Annu. Connector Symp. Proc. 8 th., 306 (1975).
- (21) Chaudhuri, S.B.: Chem. Ind. Dev., 10, 23 (1976).
- (22) Vannenberg, G. y Sydberger, T.: Corros. Sci., 10, 43 (1970).
- (23) Heimler, B. y Vannenberg, N.G.: Corros. Sci., 12, 579 (1972).
- (24) Sydberger . y Vannenberg, N. G.: Corros. Sci., 12, 775 (1972).
- (25) Duncan, J.R. y Speeding D.J.: Corros. Sci., 13, 881 (1973).
- (26) Duncan J.R. y Speeding, D.J.: Corros. Sci., 13, 993 (1973).
- (27) Duncan, J.R., Speeding, D.J. y Wheeler, E.E.: Corros. Sci., 13, 69 (1973).
- (28) Duncan, J.R. y Speeding, D.J.: Corros. Sci., 14, 241 (1974).
- (29) Dezsi, I., Vertes, A. y Kiss, L.: J. Radioanal. Chem., 2, 183 (1964).
- (30) Pritchard, A.M. y Dobson, C.M.: Nature, 224, 1295 (1969).
- (31) Meisel, W.: Z. Chem., 11, 238 (1971).
- (32) Pritchard, A.M. y Mould, B.T.: Corros. Sci., 11, 1 (1971).
- (33) Kopcewicz, M. y Dzienis, B.: Tellus, 23, 176 (1971).
- (34) Pritchard, A.M., Haddon, J.R. y Walton, G.N.: Corros. Sci., 11, 11 (1971).
- (35) Meisel, W. y Kreysa, G.: Z. Anorg. Allg. Chem., 395, 31 (1972).
- (36) Meisel, W. y Kreysa, G.: Z. Chem., 12, 301 (1972).
- (37) Channing, D.A. y Graham. M.J.: Corros. Sci., 12, 271 (1972).
- (38) Franz, E.D.: Werks. Korros., 24, 598 (1973).

- (39) Leidheiser, H., Simmons, G.W. y Kellerman, E.: Croat, Chem. Acta, 45, 257 (1973).
- (40) Simmons, G. W., Kellerman, E. y Leidheiser, H.Jr.: Corrosion, 29, 227 (1973).
- (41) Graham, M.J. y Cohen, M.: Corrosion, 32, 432 (1976).
- (42) Mössbauer, R.L.: Z. Physik, 151, 124 (1958).
- (43) Frauenfelder, H.: "The Mössbauer Effect", Benjamin Inc., Nueva York (1962).
- (44) Wertheim, G.K.: "Mössbauer Effect, Principles and Applications", Academic Press, Nueva York (1964).
- (45) Abragam, A.: "L' Effect Mössbauer et ses applications a l'etude des champs internes", Gordon and Breach, Nueva York (1964).
- (46) Danon, J.: "Lectures on the Mössbauer Effect", Gordon and Breach, Nueva York (1968)
- (47) Goldanskii, V.I. y Herber, R.M.: "Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy", Academic Press, Nueva York (1968).
- (48) May, L.: "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", Plenum Press, Nueva York (1971).
- (49) Greenwood, N.N. y Gibb, T.C.: "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd., Londres (1971).
- (50) Bancroft, G.M.: "Mössbauer Spectroscopy", McGraw-Hill, Londres (1973).
- (51) Date, S.K.: Indian J. Chem. Educ., 1, 4 (1970).
- (52) Herber, R.H.: Sci. Amer., 225, 86 (1971).
- (53) Symposia of the Faraday Society: "The Mössbauer Effect", Londres (1971).

- (54) Cranshaw, T.: J. Sci. Inst., 7, 497 (1974).
- (55) Gager, H.M. y Hobson, M.C. Jr.: Catal. Rev. Sci. Eng., 11, 117 (1975).
- (56) Dale, B.W.: Contemp. Physics, 16, 127 (1975).
- (57) DeVoe, J.R. y Spijkerman, J.J.: Anal. Chem., 42, 366 R (1970).
- (58) Stevens, J.G., Travis, J.C. y DeVoe, J.R.: Anal. Chem., 44, 384 R (1972).
- (59) Stevens, J.G. y Bowen, L.H.: Anal. Chem., 46, 278 R (1974).
- (60) Stevens, J.G. y Bowen, L.H.: Anal. Chem., 48, 232 R (1976).
- (61) Lucken, E.A.C.: "Nuclear Quadrupole Coupling Constants". Academic Press, Londres (1969).
- (62) Neel, L.: Compt. Rend., 228, 664 (1949).
- (63) Kundig, W. y otros: Phys. Rev., 142, 327 (1966).
- (64) Baverstam, V. y otros: "Mössbauer Effect Methodology". Vol. 9, Editores, I.J. Guvermann, C.W. Seidel y D.K. Dieterty, Plenum Press Nueva York (1974).
- (65) Debrunner, P. y Frauenfelder, H.: I.A.E.A. Technical Reports, No. 50, 58 (1966).
- (66) Collins, R.L.: "Mössbauer Effect Methodology", Vol. 4, 129, Plenum Press, Nueva York (1968).
- (67) Hobson, H.C. Jr.: J. Electrochem. Soc., 115, 175 c (1968).
- (68) O'Grady, W.E. y Bockris, J.O.: Chem. Phys. Lett., 5, 116 (1970).
- (69) Fujio, J.: Jap. J. Appl. Phys., 12, 1850 (1973).
- (70) Balko, B. y Hoy, G.R.: Phys. Rev. B, 10, 4523 (1974).

- (71) Bainbridge, J.: Nucl. Inst. Meth., 128, 531 (1975).
- (72) Major, J.K.: Nucl. Phys., 33, 323 (1962).
- (73) Ord, R.N.: Appl. Phys. Lett., 15, 279 (1969).
- (74) Herskowitz, N. y Walker, J.C.: Nucl. Inst. Meth., 53, 273 (1967).
- (75) Terrell, J.H. y Spijkerman, J.J.: Appl. Phys. Lett., 13, 11 (1968).
- (76) Swanson, K.R. y Spijkerman, J.J.: J. Appl. Phys., 41, 3155 (1970).
- (77) Keisch, B.: Nucl. Inst. Meth., 104, 237 (1972).
- (78) Keisch, B.: J. Phys., C-6, 151 (1974).
- (79) Tricker, M.J., Thomas, J.M. y Winterbottom, A.P.: Surf. Sci., 45, 601 (1974).
- (80) Toriyama, T., Kigawa, M. y otros: Proc. Int. Vac. Congr. 6 th. 733 (1974).
- (81) Krakowski, R.A. y Miller, R.B.: Nucl. Inst. Meth., 100, 93 (1972).
- (82) Fenger, J.: Nucl. Inst. Meth., 69, 268 (1969).
- (83) Fenger, J.: Nucl. Inst. Meth., 106, 203 (1973).
- (84) Baverstam, U., Ekdahl, T. y otros: Nucl. Inst. Meth., 115, 373 (1974).
- (85) Velayos, S.: "Introducción al Magnetismo", Universidad de Madrid, Facultad de Ciencias, Madrid (1974).
- (86) Stone, A.J.: J. Chem. Soc. A, 1971 (1967).
- (87) Young, J.F.: J. Appl. Chem., 17, 241 (1967).
- (88) Kenrich, F.B.: J. Phys. Chem., 12, 693 (1908).

- (89) Ericksen, T.E. y Engman, S.D.: Acta. Chem. Scand., 26, 3333 (1962).
- (90) Bermejo, F.: "Tratado de Química Analítica Cuantitativa", 2ª Ed., Seminario Conciliar, Santiago de Compostela (1963), pg 849.
- (91) Neto, K.S. y Garg, V.K.: Radiochem. Radioanal. Lett., 15, 357 (1973).
- (92) Garg, V.K. y Puri, S.P.: J. Chem. Phys., 54, 209 (1971).
- (93) Chandra, K. y Puri, S.P.: Phys. Rev., 169, 272 (1968)
- (94) Ponsjak, E. y Merwin, H.E.: J. Am. Chem. Soc., 44, 1965 (1922).
- (95) Turnell, G. y Ponsjak, E.: J. Phys. Chem., 35, 929 (1931).
- (96) Walter-Levy, L. y Quemeneur, E.: C.R. Acad. Sci. Paris, 258, 3028 (1964).
- (97) Walter-Levy, L. y Quemeneur, E.: C.R. Acad. Sci. Paris, 257, 3410 (1963).
- (98) Arden, T.V.: J. Chem. Soc., 350 (1951).
- (99) Kiyama, M. y Takada, T.: Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1680 (1973).
- (100) Bernal, J.D., Dasgupta, D.D. y Mackay, A.L.: clay. Miner. Bull, 4, 15 (1959).
- (101) Detournay, J., Ghodsi, M. y Derie, R.: Ind. Chim. Belge, 39, 695 (1974).
- (102) Fischer, W.R. y Schwertmann U.: Clay and Clays Minerals., 23, 33 (1975).
- (103) Misawa, T., Hashimoto, K. y Shimodaira, S.: Corros. Sci., 14, 131 (1974).
- (104) Derie, R y Ghodsi, M.: Ind. Chim. Belge, 37, 731 (1972).

- (105) Kiyama, M.: Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1923 (1972).
- (106) Kiyama, M.: Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1646 (1974).
- (107) Misawa, T.: Corros Sci, 13, 659 (1973).
- (108) Petit, J.C.: C.R. Acad. Sci. Paris, 251, 878 (1960).
- (109) Detournay, J., Miranda, L., Derie, R. y Ghodsi, M.: Corros. Sci., 15, 295 (1975).
- (110) Deiss, E. y Schikorr, G.: Z. Anorg. Chem., 172, 32 (1928).
- (111) Kiyama, M.: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 47, 607 (1969).
- (112) Misawa, T.: J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 4167 (1973).
- (113) Detournay, J.: Compt. Rend., c-282, 615 (1976).
- (114) Misawa, T., Suetaka, W. y Shimodaira, S.: Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3339 (1969).
- (115) Misawa, T., Asami, K., Hasimoto, K y Shimodaira, S.: Corros. Sci., 14, 279 (1974).
- (116) McGill, I.R., McEnaney, B. y Smith, D.C.: Nature, 259, 250 (1976).
- (117) Gancedo, J.R., Martinez, M.L. y Otón, J.M.: J. Physique, 37, c6-297 (1976).
- (118) Brauer, G.: "Handbook of preparative inorganic Chemistry" Academic Press, Nueva York (1965), pg. 1499.
- (119) Dezsy, I., Keszthelyi, L. Kulgawczuk, D., Moinar, B. y Eissa, N.A.: Phys. St. Sol., 22, 617 (1967).
- (120) Daniels, J.M. y Rosenwaig, A.: Phys. Chem. Solids., 30, 1561 (1969).
- (121) Krupyauskii, Y.F. y Suzdalev, I.P.: J. Phys. Colloque c6-4 (1974).
- (122) Lepetit, G: Dissert. Münster, 27, 34 (1922).

